



D 2015

APLICAÇÃO DA ANÁLISE DO CICLO DE VIDA À GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

O CASO DAS PILHAS ALCALINAS DOMÉSTICAS

SUSANA MARIA DA COSTA XARÁ

TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA

PEGADAS NA AREIA

*Sonhei que estava andando na praia
com o Senhor
e no céu passavam cenas de minha vida.
Para cada cena que passava,
percebi que eram deixados dois pares
de pegadas na areia:
um era meu e o outro do Senhor.
Quando a última cena da minha vida
passou diante de nós, olhei para trás,
para as pegadas na areia,
e notei que muitas vezes,
no caminho da minha vida,
havia apenas um par de pegadas na areia.
Notei também que isso aconteceu
nos momentos mais difíceis
e angustiantes da minha vida.
Isso aborreceu-me deveras
e perguntei então ao meu Senhor:
- Senhor, tu não me disseste que,
tendo eu resolvido te seguir,
tu andarias sempre comigo,
em todo o caminho?
Contudo, notei que durante
as maiores tribulações do meu viver,
havia apenas um par de pegadas na areia.
Não compreendo por que nas horas
em que eu mais necessitava de ti,
tu me deixaste sozinho.
O Senhor me respondeu:
- Meu querido filho.
Jamais te deixaria nas horas
de prova e de sofrimento.
Quando viste na areia,
apenas um par de pegadas,
eram as minhas.
Foi exactamente aí,
que te carreguei nos braços.*

Margaret Fishback, 1964

RESUMO

As decisões relativas à escolha de alternativas de gestão de resíduos são tradicionalmente suportadas em indicadores económicos, baseadas geralmente nos custos do serviço. No entanto, o desenvolvimento da consciência ambiental e os requisitos legais nessa matéria pedem cada vez mais que essas decisões se fundamentem em aspectos ambientais, ponderadas por metodologias e conhecimentos ainda em construção.

O contributo deste trabalho é demonstrar a utilidade de metodologias que avaliam o potencial impacto ambiental de alternativas de gestão de componentes de resíduos sólidos urbanos, neste caso as pilhas alcalinas esgotadas geradas em Portugal continental.

Porém, para esse efeito, incluíram-se também os objectivos específicos seguintes:

- caracterizar as pilhas alcalinas domésticas usadas, formato AA – identificar os seus componentes estruturais, quantificar a massa, teores de humidade, cinzas, zinco e óxido de zinco no ânodo, manganês no cátodo, hidróxido de potássio nos componentes internos, teor de metais pesados em diversos componentes e o poder calorífico dos papéis, do cátodo e do ânodo;
- quantificar as principais emissões gasosas resultantes da incineração, simulada através de ensaios laboratoriais de queima – as pilhas foram mantidas a 1273 K num tubo de aço refractário suportado num forno eléctrico horizontal. Determinou-se enxofre, cloretos e metais, por gravimetria com sulfato de bário, método de Volhard e espectrometria de absorção atómica, respectivamente, tanto nas soluções obtidas na lavagem do tubo, como nos 2 borbulhadores colocados em série para onde foram conduzidas as emissões gasosas;
- quantificar emissões resultantes da deposição das pilhas em aterro simulando com duas séries de ensaios laboratoriais de lixiviação em colunas, cheias com pilhas, quer inteiras quer transversalmente cortadas. A primeira série decorreu em duas etapas e utilizou-se água desionizada ou solução de ácido nítrico como agente de lixiviação. Na primeira etapa o lixiviado circulou em circuito aberto, de baixo para cima, ao longo da coluna; e, na segunda, o lixiviado circulou em circuito fechado. Na segunda série usou-se lixiviado de um aterro de resíduos sólidos urbanos como solução de extracção. Periodicamente foram retiradas amostras para determinação de pH, condutividade, densidade, potencial redox, sulfatos, cloretos e metais pesados.

Os resultados obtidos serviram para modelar processos de incineração e de deposição em aterro, incluídos nos sistemas de gestão que contemplam estes destinos finais, tendo também em conta os parâmetros dos processos que decorrem em Portugal.

Como a alternativa de reciclagem das pilhas esgotadas é também reivindicada na legislação em vigor, ela também foi considerada, embora fora do País, por não existirem instalações a realizá-la em Portugal. Por isso, foram comparados os desempenhos ambientais de três sistemas, na Áustria (A), em França (F) e em Espanha (S); e, destes, foi seleccionado o primeiro para ser a alternativa de gestão a comparar com a deposição em aterro e a incineração. A metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) e o método de avaliação de impacto Eco-Indicator 99, versão *Hierarchist*, que considera três categorias de danos – Saúde Humana, Qualidade do Ecossistema e Recursos, agrupando 11 categorias de impacto, foram utilizados no estudo. O sistema em estudo, desde a recolha das pilhas em Portugal continental até à reciclagem no exterior, inclui os processos complementares necessários, desde a produção das caixas para a recolha e/ou transporte; e, para facilidade de análise e interpretação, foi dividido em: (i) produção dos pilhões; (ii) distribuição dos pilhões vazios; (iii) recolha e triagem das pilhas; (iv) transporte internacional para reciclagem e (v) reciclagem das pilhas. Foram também quantificados os materiais recuperados.

Finalmente, as 3 alternativas de gestão de pilhas alcalinas esgotadas recolhidas em Portugal continental tendo como destino final a *deposição em aterro*, a *incineração* e a *reciclagem* na Áustria, foram comparadas usando a metodologia de ACV e o método de avaliação de impactos Recipe 2014 ao nível do ponto médio e para a perspectiva *Hierarchist*. Este método inclui 18 categorias de impacto das áreas de protecção Ecossistema, Saúde humana e Recursos. Na ponderação do impacto ambiental dessas três alternativas de gestão de pilhas foi também possível identificar os processos que mais contribuem para o resultado em cada categoria de impacto. Adicionalmente, determinou-se o perfil ambiental da gestão das pilhas usadas em Portugal continental, onde coexistem as três alternativas, sob duas situações denominadas *Perfil ambiental 2012* e *Perfil ambiental 2016*, que diferem na proporção de pilhas encaminhadas para cada destino. Em ambos os casos a fracção de pilhas usadas destinada a reciclagem corresponde ao limite estabelecido na lei para esses 2 anos de referência – 25% e 45%, respectivamente.

Tal como esperado, na caracterização das pilhas verificou-se que o cátodo, o ânodo e a estrutura exterior de aço são os principais contribuintes para a massa média de 23,5 g. O cátodo é também o principal responsável pelo poder calorífico das pilhas, bem como pelo seu teor em metais pesados. Foram detectados baixos níveis de mercúrio para estas pilhas consideradas *mercury-free*. Os teores de zinco e de óxido de zinco no ânodo são muito variáveis.

Nos ensaios de queima concluiu-se que as emissões de zinco, o metal mais emitido, representam cerca de 6,5% do existente nas pilhas. As emissões de manganês (cujo óxido é o principal componente do cátodo) e de ferro (do colector catódico) são insignificantes quando comparadas com a sua quantidade nas pilhas alcalinas AA. O mercúrio é o metal das pilhas com mais elevada volatilidade e foi captado mesmo no segundo borbulhador. A quantidade de cloretos captada corresponde a cerca de 36% do cloro existente no invólucro de PVC das pilhas. Uma parte considerável do HCl formado na incineração do invólucro de PVC é neutralizada com KOH, óxidos de zinco e de manganês das pilhas e, por isso, não é totalmente libertado no gás.

Os resultados da primeira série dos ensaios de lixiviação mostraram que a quantidade total de substâncias lixiviadas em testes com pilhas cortadas foi mais elevada do que com as pilhas inteiras; zinco e sulfatos foram os componentes mais presentes nas soluções de lixiviação. De um modo geral, a quantidade de substâncias dissolvidas em circuito aberto é mais elevada do que em circuito fechado devido ao efeito de saturação da solução e da ausência de adição de solução fresca. Na segunda série de ensaios, os resultados mostraram que a influência das pilhas alcalinas na composição do lixiviado varia com a sua integridade física e com a relação L/S. Como principais alterações ao longo dos testes contam-se o pH e o potencial redox do lixiviado que aumentaram como resultado do contacto com as pilhas, e em particular o pH nos ensaios com as pilhas cortadas. A densidade e a condutividade do lixiviado não se alterou significativamente com as pilhas inteiras, em contraste com o ensaio com as pilhas cortadas.

No estudo comparativo dos sistemas de reciclagem, em termos globais, o sistema F é o mais negativo em termos de Qualidade do Ecossistema e S é o pior em termos de Saúde Humana. Nestas duas categorias de danos o sistema A é o melhor, mas o pior na categoria danos Recursos, em que F é o melhor sistema. Se os materiais recuperados forem considerados neste balanço, a vantagem ambiental do sistema A é clara.

Da comparação das três alternativas de gestão – *deposição em aterro*, *incineração* e *reciclagem* – resultaram diferentes conclusões conforme se considera, ou não, a vantagem ambiental decorrente da recuperação de recursos nos três sistemas. Neste último caso verificou-se que em 13 das 18 categorias de impacto analisadas por este método, a *Reciclagem* apresenta-se como a pior opção, a *Incineração* é a pior opção em quatro e o *Aterro* é o pior sistema unicamente em uma das 18 categorias de impacto. No entanto, os resultados para o sistema *Aterro* são próximos dos da *Incineração* para 3 dessas categorias.

Para todas as categorias de impacto deste método, se adicionalmente contabilizarmos a recuperação de materiais e energia, nas condições apresentadas nos respectivos inventários, verifica-se uma notória vantagem do sistema *Reciclagem*.

Através da identificação dos processos que mais contribuem para o impacto negativo em cada categoria encontraram-se pistas para melhorar o desempenho ambiental de cada alternativa de gestão.

Assim, para o sistema *Reciclagem*, a melhoria do desempenho do sistema passa principalmente pela intervenção sobre o tipo de transporte internacional e/ou no processo de reciclagem propriamente dito, podendo haver um efeito significativo num maior número de categorias de impacto através da actuação no transporte. Neste sistema é de grande importância o efeito ambiental do uso de combustível – no transporte e no próprio processo de reciclagem – e de electricidade e de FeCl_3 – no processo de reciclagem. Pode também conseguir-se uma melhoria com o fabrico dos pilhões, em particular na produção dos papéis constituintes.

Para o sistema *Incineração*, são diversos os processos, recursos e emissões que determinam o resultado nas 18 categorias de impacto consideradas, algumas das quais independentes do resíduo em estudo, isto é, que ocorreriam da mesma forma para qualquer outro resíduo. Verifica-se uma contribuição importante das emissões atmosféricas da própria unidade de incineração (zinco), mas também das emissões *long-term* para água subterrânea dos aterros de escórias e cinzas (cobre, manganês e zinco) e de recursos utilizados nesses aterros como o próprio cimento, o diesel e o asfalto.

Para o sistema *Aterro* nota-se um efeito ambiental significativo associado à construção do próprio aterro e a cargas ambientais resultantes da sua operação mas independentes do resíduo a tratar. Só para quatro das categorias de impacto se verifica o predomínio de cargas específicas dos resíduos – emissões *long-term* para água subterrânea de cobre, manganês e azoto orgânico – que resultam tanto do aterro de RSU, como também dos aterros das escórias e cinzas resultantes da incineração das lamas do tratamento dos lixiviados.

O perfil ambiental da gestão das pilhas usadas em Portugal continental mostra a predominância do sistema *Reciclagem* para todas as categorias de impacto em que este sistema mostra o pior desempenho na análise comparativa das três alternativas quando não se considera a vantagem ambiental da recuperação de recursos. Para a Ecotoxicidade terrestre o sistema *Incineração* mostra o pior desempenho nessa análise e mantém um contributo predominante no *perfil ambiental de 2012*. Mas, para as restantes categorias, o mau desempenho ambiental da *Incineração* é ultrapassado pelo do sistema *Aterro*, pois a quantidade de pilhas com este destino final é maior e o impacto relativo dos dois sistemas (Incineração e Aterro) é próximo, como já referido. O sistema *Aterro* marca o resultado no *perfil ambiental de 2012* na categoria em que mostrou ser o pior sistema na análise comparativa.

O aumento da taxa de reciclagem, traduzida no *perfil ambiental 2016* irá conduzir à influência dominante deste sistema de *Reciclagem* em mais uma categoria de impacto, anteriormente dominada pelo sistema *Incineração*. Para todas as categorias o aumento da contribuição da reciclagem é notável, mas preponderante para três categorias em que o efeito do processo de transporte internacional das pilhas para reciclagem é dominante.

No entanto, no caso de se alocar a vantagem ambiental da recuperação de materiais e energia a cada um dos sistemas respectivos, a reciclagem tem um previsível efeito preponderante e benéfico. Devido à falta de dados primários detalhados para esta análise, é apresentada como recomendação para trabalho futuro.

Com base nos resultados obtidos neste estudo deve ser questionada a vantagem ambiental da reciclagem das pilhas alcalinas domésticas recolhidas em Portugal continental, nas condições analisadas.

A metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida aplicada à gestão de resíduos traz uma nova abordagem a esta área tornando a sua análise mais completa e sistemática e com foco nas questões ambientais. No entanto, a componente económica não deixará certamente de ter grande influência na tomada de decisão, tornando-se ainda mais importante em períodos de recessão económica como o actual. Também para trabalho futuro e no sentido de completar esta análise com o 3º pilar da sustentabilidade, é recomendado ponderar as alternativas propostas em termos de impacto social, mantendo a mesma abordagem – a gestão do ciclo de vida. As metodologias de custo de ciclo de vida (Life Cycle Costing) e avaliação do impacto social (Social Impact Assessment), que em conjunto com a avaliação do ciclo de vida (Life Cycle Assessment) completam a tríade da gestão do ciclo de vida (Life Cycle Management), derivam da avaliação do ciclo de vida, e estão já em fase de franco desenvolvimento. No entanto, é ainda notória a diferença de nível de desenvolvimento entre a abordagem das facetas económicas e das sociais, sendo esta última uma área em que é ainda necessário realizar muito trabalho.

ABSTRACT

Decisions regarding the choice of waste management alternatives are usually supported by economic issues based on a traditional analysis of service costs. However, the development of environmental awareness and the legal requirements in this area are increasingly requesting that those decisions are based on environmental aspects weighted by methodologies and knowledge still under construction.

The contribution of this work is to demonstrate the usefulness of methodologies that assess the potential environmental impact of management alternatives for municipal solid waste components, in this case the spent alkaline batteries from continental Portugal.

However, for this purpose it was also included the following specific objectives:

- characterize the spent household alkaline batteries, size AA - identify their structural components, quantify the mass, moisture, ash content, zinc and zinc oxide in the anode, manganese in the cathode, potassium hydroxide in the internal components, heavy metal content of several components and the heating values for papers, cathode and anode;
- quantify the main gaseous emissions resulting from incineration, simulated by laboratory tests of burning - the batteries were kept at 1273 K in a refractory steel tube supported on a horizontal electric oven. It was determined sulphur, chlorides and metals by gravimetry with barium sulfate, Volhard method and atomic absorption spectrometry, respectively, both in the solutions obtained in the tube washing, as in the two bubblers arranged in series to where the gaseous emissions were conducted;
- quantify emissions resulting from the disposal of batteries in landfills simulated with two series of laboratory leaching tests on columns, filled with batteries, either entire or cross-cut. The first series was conducted in two steps and it was used deionized water or nitric acid as leaching agent. In the first step the leachate circulated in an open circuit, upwards along the column; and in the second, the leachate circulated in a closed circuit. In the second series it was used leachate from a municipal solid waste landfill as extraction solution. Periodically samples were taken for determination of pH, conductivity, density, redox potential, sulfates, chlorides and heavy metals.

The results obtained were used to model incineration and landfilling processes, included in management systems that address these final destinations, also taking into account the parameters of the processes that take place in Portugal.

As the alternative of recycling the spent batteries is also claimed in the legislation in force, it was also considered, although outside the country, because there are no facilities to do it in Portugal. Therefore, the environmental performances of three systems in Austria (A), in France (F) and in Spain (S) were compared; and of these, the first was selected to be the management alternative to be compared with landfilling and incineration. The methodology of Life Cycle Assessment (LCA) and the impact assessment method Eco-Indicator 99, Hierarchist version, which considers three damage categories - Human Health, Ecosystem Quality and Resources, gathering 11 impact categories were used in the study. The system being studied, from the batteries collection in continental Portugal to recycling abroad, includes the necessary complementary processes, from the boxes production for the collection and/or transport; and for ease of analysis and interpretation has been divided into: (i) boxes production; (ii) distribution of empty boxes; (iii) batteries collection and sorting; (iv) international transport to recycling and (v) batteries recycling. The recovered materials were also quantified.

Finally, the 3 management alternatives for spent alkaline batteries collected in continental Portugal ultimately for landfilling, incineration and recycling in Austria were compared using the LCA methodology and the impact assessment method Recipe 2014 at the midpoint level and for the Hierarchist perspective. This method includes 18 impact categories from the protection areas of Ecosystem, Human health and Resources. When evaluating the environmental impact of these three management alternatives it was also possible to identify the processes that most contribute to the results in each impact category. In addition, it was determined the environmental profile of the spent batteries management in continental Portugal, where the three alternatives coexist, under two situations denominated Environmental profile 2012 and Environmental profile 2016, which differ in the proportion of batteries sent to each destination. In both cases the fraction of batteries intended for recycling corresponds to the limit established by law for these two years of reference - 25% and 45%, respectively.

As expected, in the batteries characterization it was found that the cathode, the anode and the steel can container are the main contributors to the 23.5 g average weight of the batteries. The cathode is also the major contributor to the positive heating value of the batteries as well as to the heavy metals content. Mercury was detected in very low levels in these mercury-free batteries. Zinc and zinc oxide amounts in the anodes are highly variable.

In the burning tests it was concluded that the emissions of zinc, the most emitted metal, represent about 6.5% of the zinc content in the batteries. Emissions of manganese (whose oxide is the main component of the cathode) and iron (from the cathode collector) are negligible when compared with their amount in AA alkaline batteries. Mercury is the metal with higher volatility in the composition of the batteries and was collected even in the second bubbler flask. The amount of chlorides collected corresponds to about 36% of the chlorine in the battery

sleeve that is made from PVC. A considerable part of the HCl formed from the PVC plastic sleeve incineration is neutralized with KOH, zinc and manganese oxides and, thus, it is not totally released in the gas.

The results of the first series of the leaching tests showed that the total amount of substances leached in tests with cross-cut batteries was higher than with entire ones; zinc and sulphates were the substances most found in the leachate solutions. In general, the amount of substances dissolved in open circuit is higher than in closed loop due to the effect of solution saturation and the absence of fresh solution addition. In the second series results showed that the influence of the alkaline batteries in the landfill leachate composition varies with their physical integrity and with the L/S ratio. Among the main variations observed throughout the tests are the leachate pH and the redox potential that increased as result of the contact with batteries, particularly pH in the test with the cross-cut batteries. The leachate density and conductivity did not change significantly with the whole batteries, in contrast with the test with cross-cut batteries.

In the comparative study of the recycling systems system F is the most negative in terms of Ecosystem quality and S is the worst in terms of Human health. In these two damage categories system A is the best but the worst in the damage category of Resources, where F is the best system. If the recovered materials are considered in this balance, the environmental advantage of system A is clear.

The comparison of the three management alternatives - landfilling, incineration and recycling - resulted in different conclusions whether it is considered or not the environmental benefits arising from the resource recovery in the three systems. In the latter case it was found that in 13 of the 18 impact categories analyzed by this method, the Recycling is presented as the worst option, the Incineration is the worst option in four and the Landfilling is the worst system in only one of the 18 impact categories. However, the results for the Landfilling system are close to the ones for Incineration for 3 of these impact categories.

For all impact categories of this method, if we further consider the recovery of materials and energy in the conditions set out in their inventories, a noticeable advantage of the recycling system appears.

By identifying the processes that most contribute to the negative impact in each category were identified clues to improve the environmental performance of each management alternative.

Thus, for the Recycling system, the improvement of the system performance should be achieved primarily by changes in the type of the international transport and/or in the recycling process itself, and there may be a significant effect in more impact categories through action on transport. In this system it is of great importance the environmental effect of the use of fuel - in the transport and in the recycling process itself - and electricity and FeCl_3 - in the recycling

process. It can also be achieved an improvement in the boxes manufacture, particularly in the production of the constituent papers.

For the Incineration system, there are several processes, resources and emissions that determine the outcome in the 18 impact categories considered, some of which are independent of the waste under study i.e., that would occur similarly to any other waste. There is an important contribution of the air emissions from the incineration plant itself (zinc), but also from the long-term emissions for ground water from slag and ash landfills (copper, manganese and zinc) and from resources used in such landfills as the cement, the diesel and the bitumen.

For the Landfill system one notices a significant environmental effect associated with the landfill construction and with the process-specific burdens, resulting from the landfill operation, and so independent of the waste to be treated. Only for four of the impact categories can be seen the prevalence of specific burdens from the waste - copper, manganese and organic nitrogen long-term emissions to groundwater - resulting from the landfills of MSW and of slag and ash from the incineration of sludge from the leachate treatment.

The environmental profile of the management of spent batteries in continental Portugal shows the dominance of the Recycling system for all impact categories in which this system showed the worst performance in the comparative analysis of the three alternatives when it is not considered the environmental benefits from resources recovery. For Terrestrial ecotoxicity the Incineration system showed the worst performance in this analysis and maintains a predominant contribution to the environmental profile of 2012. But for the other categories the low environmental performance of Incineration is exceeded by the one of the landfill system, because the number of batteries with this final destination is higher and the relative impact of the two systems (Incineration and Landfill) is close, as mentioned above. The Landfill system determines the result in the environmental profile 2012 in the category where it was the worst system in the comparative analysis.

The increase in the recycling rate, reflected in the profile designated as 2016 will result in the predominance of this system in one more impact category, previously dominated by the Incineration system. For all categories the increase of the recycling contribution is remarkable, but meaningful for three impact categories in which the effect of the international transport of batteries for recycling is predominant.

However, in the case of allocating the environmental advantage of materials and energy recovery to each of the respective systems, recycling has a predictable beneficial and predominant effect. Due to lack of detailed primary data for this analysis it is presented as a recommendation for future work.

Based on the results obtained in this study it is questioned the environmental benefits of recycling the household alkaline batteries collected in continental Portugal, under the conditions studied.

The use of Life Cycle Assessment methodology in waste management brought a new approach to this field making its analysis more comprehensive and systematic and focused on environmental issues. However, the economic component still has a major influence in decision-making, becoming even more important in periods of economic crisis like the present one. Thus, it is also recommended for future work, and in order to complete this study with the 3rd pillar of sustainability, to analyse the proposed alternatives in terms of social impact, keeping the same approach – the life cycle management. The methodologies of Life Cycle Costing and Social Impact Assessment, which together with the evaluation of the Life Cycle Assessment complete the triad Lifecycle Management, derived from the Life Cycle Assessment but are already developing rapidly. It is noticed however, a very different level of development in economic and social issues, the latter being an area in which a lot of work is still necessary.

AGRADECIMENTOS

Foram muitas as pessoas que me acompanharam e com quem me cruzei no longo percurso deste trabalho e a quem o devo tê-lo concluído.

Desde logo ao Prof. Carlos Costa, que perante a minha vontade de realizar um trabalho “com aplicação real, na área da gestão de resíduos” me encaminhou para a Avaliação do Ciclo de Vida, área que se tornou o centro da minha actividade profissional. Não posso deixar de enaltecer o papel indispensável do Prof. Fonseca Almeida que, apesar de algumas limitações de tempo, e sempre proporcionando liberdade nas decisões tomadas, acompanhou com particular empenho os trabalhos laboratoriais e muito contribuiu com as revisões de todo o material escrito.

Devo também à minha colega Teresa Mata e à D. Fátima Faustino, o apoio no regresso à FEUP, onde desenvolvi este trabalho, alguns anos após aí ter frequentado a licenciatura. A Teresa disponibilizou-me diverso material que dispunha sobre o tema e a D. Fátima ajudou-me em todos os processos administrativos necessários ao início do meu trabalho. Neste regresso à FEUP encontrei antigos e novos colegas que desde então são também novos amigos: à Luísa Carvalho, à Helena Aguilar, ao Jorge Martins e ao João Ranita, agradeço a partilha de muitos momentos neste percurso. Um agradecimento é também devido às colegas, do laboratório da FEUP onde realizei a parte experimental deste trabalho: a Sílvia Pinho, a Susana Llamas e, particularmente à Julanda Delgado que colaborou em grande parte dos ensaios realizados e é também co-autora dos artigos que daí resultaram.

Agradeço também ao Prof. Xavier Malcata, na altura Director da Escola Superior de Biotecnologia (ESB) da Universidade Católica Portuguesa (a instituição onde trabalho desde o fim da minha licenciatura) o apoio dado na fase inicial deste percurso, reconhecendo o interesse da temática e a ligação estabelecida entre a ESB e a FEUP. Um sentido agradecimento é também devido ao Prof. Emídio Gomes, Director da ESB durante a fase final deste trabalho, que ao propor-me um novo enquadramento na instituição me permitiu e incentivou a sua conclusão. Não posso também deixar de destacar o Prof. Carlos Bernardo, da Universidade do Minho, a quem agradeço a amizade que resultou de várias actividades conjuntas, no âmbito das aulas e de um projecto de investigação, em que participei a seu convite.

Agradeço também aos inúmeros colegas que trabalham nesta área, que conheci, em Portugal e particularmente no estrangeiro, ao longo deste percurso, alguns dos quais passaram também a ser novos amigos. Não posso deixar de realçar o papel fundamental do International Expert Group on Life Cycle Assessment for Waste Management. A partilha de conhecimentos e experiências muito contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A um nível mais pessoal quero agradecer à Dra. Marta Soares a serenidade transmitida numa altura em que a confiança e a esperança foram fundamentais. Aos meus amigos de longa data Dr. Carlos Correia, Dr. Miguel Capão Filipe e Prof. João Paulo Ferreira, agradeço a motivação e o permanente interesse na conclusão deste trabalho.

Agradeço também a toda a minha família, a compreensão pelas ausências e o nem sempre consciente, mas fundamental, apoio. Um agradecimento muito especial é devido ao António Garcia, que nos últimos anos foi essencial na manutenção da minha persistência e optimismo.

Dedico este trabalho às minhas sobrinhas, **Sara** e **Inês**, pequeninas, mas grandes companheiras nos últimos anos.

Este trabalho teve o apoio financeiro da FCT:

- POCTI/CTA/35616/1999 Avaliação do impacto ambiental da incineração e deposição em aterro de pilhas alcalinas domésticas esgotadas. Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia – LEPAE.
- Bolsa de Doutoramento PRAXIS XXI/BD/20315/99.

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	vii
AGRADECIMENTOS.....	xiii
ÍNDICE.....	xv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1.1
CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL DAS PILHAS ALCALINAS DOMÉSTICAS	2.1
CAPÍTULO 3 – ESTUDO LABORATORIAL DE ALGUMAS EMISSÕES RESULTANTES DA QUEIMA DAS PILHAS	3.1
CAPÍTULO 4 – ESTUDO LABORATORIAL DO POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DAS PILHAS	4.1
CAPÍTULO 5 – RECICLAGEM DE PILHAS ALCALINAS.....	5.1
CAPÍTULO 6 – AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE ALTERNATIVAS DE GESTÃO DE PILHAS ALCALINAS USADAS.....	6.1
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO.....	7.1

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. ENQUADRAMENTO LEGAL E POLÍTICO DO CONCEITO E DA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA..	1.3
2. A GESTÃO DAS PILHAS USADAS EM PORTUGAL CONTINENTAL.....	1.6
3. ESTADO DA ARTE	1.8
3.1. A IMPORTÂNCIA DA APLICAÇÃO DA ACV NA GESTÃO DE RESÍDUOS	1.8
3.2. AS PRIMEIRAS PUBLICAÇÕES DE REFERÊNCIA DE ACV	1.9
3.3. AS PRIMEIRAS PUBLICAÇÕES DE ACV NA ÁREA DOS RESÍDUOS	1.9
3.4. ALGUNS PROJECTOS GOVERNAMENTAIS E ESTUDOS DE CASO REGIONAIS E MUNICIPAIS DE UTILIZAÇÃO DA ACV NA GESTÃO DE RESÍDUOS	1.10
3.5. VARIANTES DA UTILIZAÇÃO TRADICIONAL DA ACV NA GESTÃO DE RESÍDUOS.....	1.12
3.6. ALGUNS MODELOS E PROGRAMAS INFORMÁTICOS DE ACV PARA A ÁREA DOS RESÍDUOS.....	1.12
3.7. A ACV NA AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE SISTEMAS DE GESTÃO DE RESÍDUOS – DEPOSIÇÃO EM ATERRO.....	1.13
3.8. A ACV NA AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE SISTEMAS DE GESTÃO DE RESÍDUOS – INCINERAÇÃO	1.14
3.9. A ACV NA AVALIAÇÃO DE FLUXOS DE PRODUTOS E DE MATERIAIS.....	1.14
3.10. A ACV NA AVALIAÇÃO DE FLUXOS DE PRODUTOS E DE MATERIAIS: PILHAS E ACUMULADORES	1.15
4. OBJECTIVOS DA TESE	1.18
5. O INTERESSE EM REALIZAR O PRESENTE ESTUDO	1.20
6. ESTRUTURA DA TESE.....	1.22
7. BIBLIOGRAFIA.....	1.24

1. ENQUADRAMENTO LEGAL E POLÍTICO DO CONCEITO E DA AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA

A sensibilização para as questões ambientais e a preocupação em preservar o ambiente é uma realidade do nosso tempo. A componente ambiental mudou a nossa visão sobre o que nos rodeia e até a forma como as profissões se exercem. No passado os projectos assentavam meramente em componentes técnicas e funcionais, mas gradativamente a componente ambiental foi tendo que ser considerada. Durante anos reduzir o impacto ambiental de um sistema significou fundamentalmente dar destino correto aos resíduos e efluentes e diminuir a sua produção. Este aspecto é ainda importante, mas não garante por si só uma efectiva protecção do ambiente, pois poderemos estar a incorrer na transferência de cargas ambientais entre fases ou processos associados a esse sistema. Contudo, com o despertar da sensibilização ambiental para estes problemas surgiu também a consciencialização das cargas ambientais que estão associadas aos produtos fabricados e consumidos e a necessidade de técnicas e metodologias para a sua avaliação, com vista à identificação de oportunidades de melhoria do seu desempenho ambiental (ISO 2006a).

Foi neste contexto que surgiu a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), uma ferramenta de gestão ambiental que avalia o potencial impacto ambiental de um produto (bem ou serviço) ao longo de todo o seu ciclo de vida. Este é entendido como o conjunto de processos associados a esse produto desde a extracção das matérias-primas, produção e uso, até ao seu destino final (ISO 2006a).

A legislação europeia em vigor na área dos resíduos assenta na Directiva-Quadro (Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Novembro), que estabelece medidas de protecção do ambiente e da saúde humana, prevenindo ou reduzindo os impactos adversos decorrentes da geração e gestão de resíduos, diminuindo os impactos gerais da utilização dos recursos e melhorando a eficiência dessa utilização (Jornal Oficial da União Europeia 2008). No seu artigo 4º, esta Directiva apresenta a “Hierarquia dos resíduos”, aplicável enquanto princípio geral da legislação e da política de prevenção e gestão de resíduos: Prevenção e redução; Preparação para a reutilização; Reciclagem; Outros tipos de valorização (por exemplo a valorização energética); e Eliminação. Nesse artigo é estabelecido que na aplicação da tradicional hierarquia das opções de gestão dos resíduos os Estados-Membros (EM) tomem medidas para incentivar as opções conducentes aos melhores resultados ambientais globais. Para tal pode ser necessário estabelecer fluxos de resíduos específicos que se afastem dessa hierarquia, caso isso se justifique pela aplicação do conceito de ciclo de vida aos impactos globais da geração e gestão desses resíduos (Jornal Oficial da União Europeia 2008).

Fica assim claro que a ordenação das opções/alternativas de gestão de resíduos específicos pode afastar-se da tradicional hierarquia, desde que fundamentada/justificada por estudos de avaliação do ciclo de vida (ACV), tendo em conta a vantagem ambiental dessas alternativas, nomeadamente em termos de protecção do ambiente e da saúde humana, que é, de facto, o objectivo da referida Directiva.

Apesar da transposição desta directiva para o Direito nacional ser relativamente recente, no Decreto-Lei nº 73/2011 de 17 de Junho (Diário da República 2011), o conceito do ciclo de vida está presente em diversos documentos legais em vigor há já alguns anos: tanto de carácter geral, tal como a regulamentação geral da gestão de resíduos (Diário da República 2006a); como relativos a tipologias específicas de resíduos, tais como os resíduos sólidos urbanos (Diário da República 2007) e os resíduos industriais (Diário da República 1999, 2000, 2002a, 2002b); ou de fluxos específicos de resíduos, como os óleos alimentares usados (Diário da República 2009a), resíduos de construção e demolição (Diário da República 2008a), resíduos de embalagens e de excedentes de produtos fitofarmacêuticos (Diário da República, 2006b), resíduos de embalagens (Diário da República 2006c), veículos em fim de vida (Diário da República 2008b), resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (Diário da República 2004), pneus usados (Diário da República 2001) e pilhas e acumuladores (Diário da República 2009b). Na legislação dos fluxos específicos de resíduos, a referência ao conceito de ciclo de vida nem sempre está associada a aspectos ambientais, mas sim à responsabilização e envolvimento de todos os intervenientes no ciclo de vida em matéria de gestão (Diário da República 2009a, 2008a, 2006b, 2006c); mas para os veículos em fim de vida, resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos, pneus usados e pilhas e acumuladores o aspecto ambiental do ciclo de vida está já presente nessa legislação.

A metodologia de avaliação do ciclo de vida (ou Life Cycle Assessment – LCA) é também referida com alguma relevância na legislação nacional, em particular no planeamento dos resíduos industriais (Diário da República 1999, 2000, 2002a, 2002b).

No caso particular das pilhas e acumuladores, o Decreto-Lei nº 6/2009 de 6 de Janeiro, que estabelece o regime de colocação no mercado de pilhas e acumuladores e o regime de recolha, tratamento, reciclagem e eliminação dos seus resíduos, responsabiliza todos os intervenientes no ciclo de vida das pilhas e acumuladores pela sua gestão – desde a sua concepção, fabrico, comercialização e utilização até ao manuseamento dos respectivos resíduos, devendo contribuir, na medida da respectiva intervenção e responsabilidade, para o funcionamento dos sistemas de gestão criados nos termos do Decreto-Lei (Diário da República 2009b). Adicionalmente aborda a componente ambiental ao determinar que os produtores de pilhas e acumuladores devem promover a investigação e o desenvolvimento de novas tecnologias de fabrico, bem como de tratamento e de reciclagem dos respectivos resíduos,

tendo em vista a melhoria do desempenho ambiental das pilhas e acumuladores ao longo do ciclo de vida (Diário da República 2009b).

Face ao anteriormente exposto, podemos concluir que a perspectiva do ciclo de vida e a própria metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida está há já alguns anos referenciada nos documentos legais em vigor no sector dos resíduos. Há um reconhecimento generalizado da importância de serem considerados os aspectos ambientais em todo o ciclo de vida dos produtos, incluindo a fase em que estes se tornam resíduos. A metodologia de ACV é vista como uma ferramenta de ajuda à decisão ao nível de avaliação comparativa de alternativas de gestão.

2. A GESTÃO DAS PILHAS USADAS EM PORTUGAL CONTINENTAL

A mais recente legislação comunitária relativa a pilhas e acumuladores e respectivos resíduos, Directiva 2006/66/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 6 de Setembro de 2006 (Jornal Oficial da União Europeia 2006), transposta para o Direito nacional pelo Decreto-Lei nº 6/2009 de 6 de Janeiro (Diário da República 2009b), estabelece como objectivo global que os Estados-Membros devem, tendo em conta o impacto ambiental do transporte, tomar as medidas necessárias para maximizar a recolha selectiva de resíduos de pilhas e acumuladores e para minimizar a eliminação de pilhas e acumuladores como resíduos urbanos indiferenciados, com o objectivo de alcançar um alto nível de reciclagem para todos os resíduos de pilhas e acumuladores.

Para a prossecução deste objectivo, estabelece que os EM devem garantir a existência de sistemas de recolha adequados dos resíduos de pilhas e acumuladores portáteis e são definidas taxas mínimas de recolha: 25% até 26 de Setembro de 2012 (na legislação portuguesa até 31 de dezembro de 2011) e 45% até 26 de Setembro de 2016 (em Portugal até 31 de dezembro de 2015).

Além disso, estabelece que todas as pilhas e acumuladores identificáveis recolhidos sejam sujeitos a tratamento e reciclagem. O tratamento e a reciclagem podem ser efectuados fora do EM em causa ou da Comunidade, desde que a sua transferência cumpra a legislação em vigor. Para os processos de reciclagem são definidos rendimentos a atingir até 26 de Setembro de 2011 (para as pilhas e acumuladores que não sejam de chumbo-ácido e níquel-cádmio, o rendimento mínimo de reciclagem é de 50% em massa).

O principal objectivo desta Directiva consiste em reduzir ao mínimo o impacto negativo no ambiente das pilhas e acumuladores e respectivos resíduos, contribuindo assim para a protecção, a preservação e a melhoria da sua qualidade (Jornal Oficial da União Europeia 2006).

Em Portugal, a recolha de pilhas portáteis decorre desde o último trimestre de 2003 (Ecopilhas 2009a); e, até ao início de 2010, a Ecopilhas - Sociedade Gestora de Resíduos de Pilhas e Acumuladores, S.A., era a única entidade gestora de um sistema integrado de pilhas portáteis (APA 2013). Trata-se de uma empresa sem fins lucrativos constituída pelos principais produtores e importadores de pilhas e acumuladores que operam no mercado português e tem como função assegurar o funcionamento do sistema integrado gerindo um conjunto de operações que asseguram a recolha selectiva, armazenagem temporária, triagem e reciclagem das pilhas e acumuladores usados (Ecopilhas 2009a). Em 2007 teve início a triagem das pilhas em Portugal. Até 2008 a Ecopilhas recorreu à Fernwärme Wien, em Áustria, para a reciclagem das pilhas alcalinas (Ecopilhas 2009b). Desde o início de 2009 as pilhas foram enviadas para a

unidade de reciclagem Valdi, em Feurs, França, onde decorreu em 2011 um grave acidente que levou à sua paragem temporária. Posteriormente começou a ser ponderado o envio das pilhas para Espanha (Ecopilhas 2009b). Até ao momento não existem processos de reciclagem de pilhas implementados em Portugal.

Desta análise da legislação em vigor, tanto em matéria de resíduos, como a relativa a pilhas e acumuladores e respectivos resíduos, resultam aspectos que importa realçar. Por um lado, há requisitos em termos de metas de recolha, de reciclagem e de protecção do ambiente para esses resíduos, mas não há processos de reciclagem de pilhas no País e pode fazer sentido vir a tê-los. Porém, quer nessa hipótese, quer porque se aplicam diferentes processos na Europa, faz sentido comparar o desempenho ambiental das alternativas de reciclagem, com vista a melhorar o actual desempenho ambiental da gestão desses resíduos em Portugal. Por outro lado, havendo a possibilidade de nos desviarmos da hierarquia de opções de gestão para certos fluxos de resíduos, convém colmatar lacunas de conhecimento científico que pode apoiar o desenvolvimento de legislação na área de gestão das pilhas usadas. Nessa perspectiva tem sentido comparar o desempenho ambiental das opções que constam nessa hierarquia (reciclagem, incineração e deposição em aterro), pelo menos para alguns tipos de pilhas, como as alcalinas, que pela sua composição parecem gerar consequências pouco relevantes quando tratadas com os resíduos indiferenciados.

3. ESTADO DA ARTE

3.1. A IMPORTÂNCIA DA APLICAÇÃO DA ACV NA GESTÃO DE RESÍDUOS

A ACV é uma ferramenta de gestão ambiental que permite estudar os aspectos ambientais e avaliar os potenciais impactos ambientais ao longo do ciclo de vida de um produto, desde a extracção das matérias-primas, passando pela produção, utilização e até ao seu destino final, isto é, do berço ao túmulo (cradle-to-grave) (ISO 2006a).

Desde muito cedo foi estudada a possibilidade de utilizar/adaptar a metodologia de ACV, até então utilizada essencialmente na comparação de produtos, à avaliação de sistemas de gestão de resíduos, o que constitui a aplicação desta técnica a uma parte específica do ciclo de vida dos produtos. Nestes casos, o ciclo de vida tem início na etapa em que estes passam a ser resíduos, e na generalidade dos casos, terá início com a sua deposição/entrega pelo consumidor numa infra-estrutura do sistema de gestão de resíduos.

A utilização da ACV na área da gestão dos resíduos tem duas finalidades distintas: por um lado para modelar/avaliar o impacto de um só produto, após o seu uso, quando passa a ser um resíduo, podendo, inclusive, estudar-se diferentes formas de tratamento (i.e., modelar o tratamento dum resíduo após o uso desse produto, no âmbito do estudo do ciclo de vida completo desse produto); e, outra finalidade é a de modelar sistemas de gestão de resíduos, como, por exemplo, os dos RSU produzidos numa determinada cidade ou região ou mesmo de fluxos destes resíduos, tais como as embalagens ou as pilhas.

Esta metodologia baseia-se na quantificação das emissões e dos recursos consumidos, e dos respectivos impactos ambientais associados a um sistema (produto ou serviço), tendo em conta todo o seu ciclo de vida, i.e., quantifica os recursos consumidos e as emissões resultantes, e calcula a pressão no ambiente e na saúde humana. Esta abordagem/perspectiva tem como principal vantagem o facto de assim se evitar que a tentativa de resolver uma questão ambiental associada a um sistema crie ou aumente outra, ocorrendo assim transferência de cargas ambientais: por exemplo, reduzir as emissões de gases com efeito de estufa, mas aumentar a ocupação do solo ou as chuvas ácidas; ou diminuir a quantidade de resíduos produzidos num processo, mas aumentar o consumo de energia. Este aspecto é particularmente importante na gestão de resíduos, uma vez que nos sistemas que a realizam as consequências ambientais por vezes dependem mais dos impactos de processos auxiliares/secundários (como, por exemplo, a produção de energia ou de combustível) do que dos processos de tratamento por si mesmo. Além disso, esta perspectiva permite que sejam conhecidos eventuais benefícios ambientais que são conseguidos em alguns processos do sistema de gestão de resíduos, tais como a produção de energia na incineração ou a

valorização energética do biogás de um aterro (que substitui a energia obtida por outras fontes/recursos), ou o material recuperado em processos de reciclagem.

3.2. AS PRIMEIRAS PUBLICAÇÕES DE REFERÊNCIA DE ACV

No início da década de 90 do século XX começaram a surgir as primeiras publicações dedicadas à ACV. Essa década veio a revelar-se frutífera no desenvolvimento, disseminação e harmonização da metodologia, bem como na produção científica de aplicações desta técnica aos mais diversos sectores, essencialmente por parte de comunidades científicas, mas também entidades governamentais tanto da Europa, como dos Estados Unidos.

A SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) foi pioneira na publicação de uma estrutura técnica para a ACV (Fava et al 1990) numa altura em que a metodologia ainda consistia em apenas 3 fases. A publicação de guias, com destaque para a ACV de produtos, foi quase imediata tanto por parte de investigadores da Europa (Heijungs et al 1992, van den Berg et al 1995) e dos Estados Unidos (Keoleian 1994), como por entidades governamentais da Europa (Nordic Council of Ministers 1992, Lindfors et al 1995), dos Estados Unidos (Keoleian and Menerey 1993) mas também pela SETAC (Consoli et al 1993), pela UNEP - United Nations Environment Programme (Heijungs et al 1996) e pela Agência Europeia do Ambiente (Jensen et al 1997).

Foi também nessa década que surgiu a primeira norma ISO dedicada a esta temática – ISO 14040:1997, Environmental management – Life cycle assessment – Principles and Framework (ISO 1997). Na década seguinte, a publicação de guias sobre a metodologia já foi menos frequente, com destaque de – Guinée 2002, um guia operacional – e são publicadas novas normas ISO: ISO 14040:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework (ISO 2006a) e ISO 14044:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and guidelines (ISO 2006b). Paralelamente, foi decorrendo a publicação de guias mas sobre questões específicas da metodologia tal como o inventário (Vigon et al 1993), a qualidade dos dados (Fava et al 1992a, Bakst et al 1995) e a avaliação de impactos (Fava et al 1992b).

3.3. AS PRIMEIRAS PUBLICAÇÕES DE ACV NA ÁREA DOS RESÍDUOS

Segundo Morrissey and Brown 2004, a modelação de sistemas de gestão de resíduos, que terá começado no início dos anos 70 do século XX, já na década de 90 passou a ter em conta o princípio da gestão integrada de resíduos sólidos e as questões ambientais. Desde cedo se levantou a questão da abordagem aos resíduos, utilizada em estudos de ACV, não ser a adequada (Finnveden 1992, Sundqvist 1998). A primeira publicação inteiramente relacionada com a utilização da ACV na área dos resíduos é um relatório do IFEU, de 1993, que explica

como os chamados balanços ecológicos podem servir de instrumento à avaliação de alternativas de gestão de resíduos (Franke et al 1993). Desde então reconheceu-se a utilidade da ACV na avaliação do desempenho ambiental de sistemas e processos de gestão de resíduos; assim, diversas instituições, tais como agências do ambiente, universidades e empresas, desenvolveram vários modelos e programas informáticos com esse objectivo, e surgiram diversos grupos de trabalho que se dedicaram a esta temática, tal como projectos de investigação de dimensões consideráveis e inúmeros estudos, o que, aumentou significativamente a quantidade de publicações nesta área. A intensificação dos estudos ao longo dos anos parece também correlacionar-se bem com a intensificação da política de gestão de resíduos na Europa e com a implementação das normas ISO para essa metodologia. Tudo leva a crer que as políticas europeias influenciaram o aumento da utilização de ACV na área de gestão de resíduos sólidos após 2008 (Laurent et al 2014).

Mas já em 1996, a Comissão Europeia, atenta à problemática ambiental da gestão dos resíduos, e, conjugando esta com a componente económica, lançou um documento prospectivo sobre instrumentos e objectivos até ao ano 2000 (European Commission 1996).

Os países nórdicos desde cedo sobressaíram no interesse por esta área de investigação. Em 1999, Sundqvist publicou um relatório sob a forma de guidelines, que é o resultado da terceira e última fase de um projecto financiado pelo Swedish Waste Research Council (AFR) da Agência de Protecção do Ambiente da Suécia (Sundqvist 1999). Nas fases anteriores estudaram-se hipóteses e aspectos metodológicos (Sundqvist et al 1994, Sundqvist et al 1997, Finnveden and Huppes 1995, Finnveden et al 1995, Finnveden 1996). Também da Finlândia surge uma publicação com orientações sobre a utilização da ACV no sector da gestão de resíduos (Bjarnadóttir et al 2002).

3.4. ALGUNS PROJECTOS GOVERNAMENTAIS E ESTUDOS DE CASO REGIONAIS E MUNICIPAIS DE UTILIZAÇÃO DA ACV NA GESTÃO DE RESÍDUOS

Esta técnica começou desde cedo a ser usada em vários países para avaliar diferentes estratégias de gestão integrada de resíduos sólidos e para avaliar alternativas de tratamento para fracções específicas de resíduos, bem como a ser tema de conferências internacionais.

Ainda na década de 90 começaram os primeiros projectos governamentais de onde resultaram diversas publicações relativas a diversos aspectos desses estudos e a diferentes processos de gestão de resíduos. A Agência do Ambiente dos Estados Unidos (USEPA) promoveu o desenvolvimento de uma ferramenta de ajuda à decisão para avaliar o custo e o desempenho ambiental de estratégias de gestão integrada de RSU (RTI and NCSU 2000a). Desse projecto resultaram diversos relatórios (Barlaz and Weitz 1995, Weitz et al 1999, RTI and NCSU 2000b,

RTI and NCSU 2000c, RTI and NCSU 2000d, RTI and NCSU 2000e, RTI and NCSU 2000f, RTI and NCSU 2000g, RTI and NCSU 2000h, RTI and NCSU 2000i, RTI and NCSU 2000j).

Também a Agência do Ambiente do Reino Unido desenvolveu um projecto de aplicação da ACV à gestão dos resíduos e publicou vários relatórios sobre diversas etapas e processos do estudo (Nichols and Aumônier 1997, Dobson 2000, Aspinwall & Company and Shanks & McEwan [Waste Services] Ltd. 2000, ADAS Environmental and AEA Technology Environment 2000, Tebodin et al 2000, WS Atkins Consultants Ltd. et al 2000, Transport Research Laboratory and AEA Technology Environment 2000, Chem Systems and AEA Technology Environment 2000, AEA Technology Environment 2000, Pira International 2000).

Em 2000 é publicado o plano de gestão de resíduos de Bristol, no qual se refere a utilização da ACV (Bristol City Council 2000); e o plano de gestão de resíduos perigosos da Holanda também teve como base esta metodologia (Tukker 1999a, Tukker 1999b, Tukker 2000).

Desde o final da década de 90, as publicações relativas à análise de cenários, estratégias ou optimização da gestão de RSU são numerosas e aplicadas a diversos países, regiões e municípios: Reino Unido (Powell et al 1996), Malásia (Hassan et al 1999), Espanha (Rodriguez-Iglesias 2003, Muñoz et al 2004, Güereca et al 2006, Bovea et al 2010), Suécia (Holmgren and Henning 2004, Eriksson et al 2005), Itália (Di Maria and Saetta 2004, Del Borghi et al 2007, Buttol et al 2007), Brasil (Mendes et al 2004), Dinamarca (Kirkeby et al 2006a), Alemanha (Wittmaier et al, 2009), Turquia (Özeler et al 2006, Banar et al 2009), Singapura (Tan and Khoo 2006), Tailândia (Chaya and Gheewala 2007), Kuwait (Al-Salem and Lettieri 2009), China (Hong et al 2006, Wei et al 2009, Zhao et al 2009a, Hong et al 2010) e Lituânia (Luoranen et al 2009, Miliute et al 2010).

Os países da Europa são os que mais produziram estudos de ACV de sistemas de gestão de resíduos sólidos, reflectindo a existência de comunidades activas, um interesse público nos resultados para apoio à decisão e um permanente foco político na optimização ambiental da gestão de resíduos sólidos (Laurent et al 2014). No entanto há aspectos a ter em conta quando se analisam os seus resultados. Clift et al (2000) resumem a metodologia desenvolvida e usada pela Agência do Ambiente do Reino Unido e salientam a necessidade de se ter em conta as condições locais neste tipo de estudos devido à grande influência que poderão ter nos resultados. Esta ideia é ainda hoje muito defendida. Da análise de vários estudos de ACV publicados, Laurent et al (2014) conclui que os resultados são fortemente dependentes do contexto ou especificidades locais dos sistemas de gestão de resíduos, o que desafia a utilidade e relevância de generalizações a partir de estudos já realizados e acrescenta que a força da ACV reside na sua capacidade em reproduzir as condições locais e tê-las em conta na quantificação do desempenho ambiental dos sistemas de gestão de resíduos.

3.5. VARIANTES DA UTILIZAÇÃO TRADICIONAL DA ACV NA GESTÃO DE RESÍDUOS

Também já desde o final da década de 90, alguns estudos, além da componente ambiental incluem a componente económica e são oriundos da Finlândia (Tanskanen et al 1998), da Suécia (Eriksson 2003), de Áustria (Beigl e Salhofer 2004), da Indonésia (Aye and Widjaya 2006), do Reino Unido (Emery et al 2007) e da Coreia do Sul (Kim et al 2009, Carlsson 2005). Nesta vertente económica é de destacar a utilização da ACV para avaliar uma proposta de taxa de incineração de resíduos, e, eventualmente, otimizar essa taxa, no âmbito de aplicação duma política nacional de gestão de resíduos (Björklund e Finnveden 2007).

Alguns estudos focam apenas a emissão de gases com efeito de estufa, de Tailândia (Liamsanguan e Gheewala 2008), de China (Zhao et al 2009b) e Paquistão (Batool e Chuadhry 2009).

A diversidade de aplicações desta técnica, reflectida nos estudos publicados, é significativa. Já há também estudos de caso dedicados às políticas de redução de resíduos, em Taiwan (Su et al 2010), à gestão de resíduos em mercados tradicionais na Indonésia (Aye e Widjaya 2006), à gestão de resíduos em zonas industriais, 1st Macrolotto of Prato (Tarantini et al 2009) e também à gestão de resíduos hospitalares (Zhao et al 2009c, Qing et al 2006). Há também vários estudos de caso dedicados ao processo de recolha e/ou transporte de resíduos (Edwards e Schelling 1999, Brambilla Pisoni et al 2009, Larsen et al 2009, Ulukan e Kop 2009, Wada et al 2009, Larsen et al 2010). Mesmo assim, é ainda actualmente considerada insuficiente a utilização da ACV na avaliação de actividades relacionadas com a prevenção dos resíduos mas hoje a ACV é considerada uma boa resposta à integração de questões ambientais na análise de sistemas e estratégias de gestão de resíduos (Laurent et al 2014).

3.6. ALGUNS MODELOS E PROGRAMAS INFORMÁTICOS DE ACV PARA A ÁREA DOS RESÍDUOS

Como anteriormente referido, o interesse pela utilização da ACV na avaliação do desempenho ambiental de sistemas e processos de gestão de resíduos levou algumas entidades a desenvolver modelos e programas informáticos com esse objectivo. Estão entre os mais conhecidos: ORWARE (Dalerio et al 1997, Eriksson et al 2002), EPIC/CSR (Haight 1999, 2004, EPIC & CSR, 2000), MSW-DTS (Weitz et al 1999, Thorneloe et al 2007), WIZARD (Ecobilan 1997), IWM-2 (McDougall et al 2001), LCA IWM (Den Boer et al 2005, 2007), WRATE (Gentil et al 2005) e EASEWASTE (Kirkeby et al 2006b). Programas informáticos de ACV mais generalistas, como o Simapro (www.pre-sustainability.com/simparo) e o Gabi (www.gabi-software.com), também permitem a modelação deste tipo de sistemas e são utilizados com alguma frequência.

O aparecimento de vários modelos e programas informáticos de aplicação da ACV à gestão de resíduos começou a levantar questões da equivalência entre eles e as abordagens começaram

a ser questionadas, pois observaram-se algumas discrepâncias entre os resultados obtidos com os diferentes modelos. Surgiram então estudos de comparação desses modelos particularmente ao nível de questões metodológicas, parâmetros e hipóteses (Björklund et al 2010, Gentil et al 2010) mas também em termos da sua aplicação a um determinado sistema de gestão de resíduos (Hansen and Christensen 2006, Winkler 2004, Winkler and Bilitewski 2007, Rimaitytė et al 2007). Mais recentemente, estudos de revisão bibliográfica de aplicação da ACV à gestão de resíduos referem que a pouca concordância nas conclusões dos estudos se deve à forte dependência das condições locais como a composição dos resíduos e o sistema energético, o que impede uma generalização significativa dos resultados de ACV tal como a encontramos na hierarquia dos resíduos. Assim, é recomendado que as partes interessadas considerem a ACV uma ferramenta que, pela sua capacidade em capturar as condições locais específicas na modelação dos impactos ambientais e benefícios de um sistema de gestão de resíduos, permite identificar problemas críticos e propor opções de melhoria adaptadas às especificidades locais (Laurent et al 2014).

3.7. A ACV NA AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE SISTEMAS DE GESTÃO DE RESÍDUOS – DEPOSIÇÃO EM ATERRO

A modelação de cenários e estratégias implicou o desenvolvimento paralelo de estudos sobre cada um dos processos incluídos na gestão de resíduos, pelo que são numerosos os que abordam apenas um processo de tratamento de resíduos, tanto ao nível do desenvolvimento da metodologia a aplicar e discussão de questões específicas, como de estudos de caso para determinadas unidades em funcionamento ou planeadas.

Para os aterros há exemplos de inventários (Rousseau et al 1997) e de desenvolvimento e aplicação da metodologia (Rieradevall et al 1997, Kirkeby et al 2007, Obersteiner et al 2007, Manfredi et al 2009, Manfredi et al 2010a) logo desde cedo e ao longo dos anos. Para este processo é de destacar a discussão de aspectos particulares como a modelação específica para materiais ou fluxos de resíduos (Bez et al 1998, Nielsen and Hauschild 1998, Manfredi et al 2010b), e em particular para os metais (Finnveden 1996); o horizonte temporal e as emissões a longo prazo (Zimmermann 1995, Finnveden and Nielsen 1999, Hauschild et al 2008, Laner 2009); e a alocação (Eggels e van der Ven 1995). É frequente a utilização da ACV na comparação de tecnologias (Ménard et al 2004, Wanichpongpan and Gheewala 2007, Manfredi e Christensen 2009, Manfredi et al 2009) ou numa vertente ainda mais aplicada, em estudos do desempenho ambiental de aterros específicos já existentes (Niskanen et al 2009, Camobreco et al 1999) ou da localização de novos aterros (Sumiani et al 2009).

3.8. A ACV NA AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE SISTEMAS DE GESTÃO DE RESÍDUOS – INCINERAÇÃO

No caso da incineração também existe uma grande diversidade de publicações. Desde o desenvolvimento da metodologia a aplicar considerando os aspectos ambientais (Finnveden et al 2005, Morselli et al 2005, Finnveden et al 2000, Liamsanguan and Gheewala 2007) mas também aspectos económicos (Harrison 1997), a avaliação de aspectos ambientais específicos como a recuperação de energia e as emissões de CO₂ (Otoma et al 1997), até à avaliação de determinados processos específicos desse sistema como o tratamento de gases (Chevalier et al 2003, Damgaard et al 2010) ou a deposição e/ou tratamento de resíduos da incineração (Astrup et al 2006, Birgisdóttir et al 2007, Toller et al 2007). Questões particularmente estudadas para o sistema de incineração de resíduos são a dependência temporal e geográfica (Hellweg 2000, Hellweg et al 2001) e as diferenças geográficas e tecnológicas pelo uso de modelos de processos (Ciroth et al 2002a, 2002b).

Muito frequente é também a avaliação de estratégias ou tecnologias alternativas de incineração (Consonni et al 2005a, 2005b), com exemplos para a Suíça (Hellweg et al 2001), Noruega (Bergsdal et al 2005), Itália (Scipioni et al 2009, Morselli et al 2008), China (Chen and Christensen 2010), e mesmo de novas tecnologias (Carpentieri et al 2005, Di Maria and Fantozzi 2004).

Nesta área da incineração, também os sistemas para RDF começam a ser estudados, para Itália (Corti and Lombardi 2001) e é comparada a incineração de resíduos com outros combustíveis para a produção de energia térmica (Eriksson et al 2007).

3.9. A ACV NA AVALIAÇÃO DE FLUXOS DE PRODUTOS E DE MATERIAIS

A ACV na área dos resíduos também tem sido muito utilizada na avaliação de fluxos de produtos ou de materiais. Um dos fluxos a que foi dada muita atenção é o do papel, por exemplo na comparação de alternativas de gestão (Galeano 1995, Grieg-Gran e Gadhvi 1997, Finnveden e Ekvall 1998, Ekvall e Finnveden 2000, Tanskanen e Dahlbo 2001, 5 et al 2004, Dahlbo et al 2005, Dahlbo et al 2007) e também na discussão de alguns aspectos metodológicos a ter em conta na avaliação (Ekvall 1999a, Ekvall 1999b, Merrild et al 2008). Existem relatos de estudos interessantes realizados para determinadas regiões: Mumbai-India (Sharma 2000), Australia (James et al 2002, Pickin et al 2002), Dinamarca (Schmidt et al 2007) e também de revisões de estudos (European Topic Centre on Waste and Material Flows 2004, Villanueva and Wenzel 2007).

Certamente o fluxo de resíduos mais analisado em estudos de ACV é o das embalagens de plástico onde se comparam diferentes alternativas de gestão (Wollny et al 2001, Heyde et al 1999, Song e Hyun 1999, Foolmaun e Ramjeawon 2008). O estudo dos sistemas de

reciclagem em si (Heyde et al 1999) e a comparação entre processos de reciclagem é também frequente (Arena et al 2003, Song et al 1999, Perugini et al 2004, Perugini et al 2005, Moriguchi 2007). Em alguns casos comparam-se embalagens alternativas para uma determinada aplicação como por exemplo para bebidas carbonatadas (Ayalon et al 2000, Romero-Hernández et al 2009), para sacos de compras (Khoo e Tan 2010) ou copos descartáveis (Häkkinen e Vares 2010) sempre com o foco na gestão dos seus resíduos.

Em outros casos os estudos tratam fluxos de materiais e não de produtos, por exemplo o plástico (Mølgaard 1995, Eriksson e Finnveden 2009), o alumínio (Edwards e Schelling 1996) ou o papel e o plástico (Hunt 1995).

Um fluxo estudado e que marcou a experiência da ACV nesta área não só pela sua importância em termos de quantidade depositada nos aterros do Reino Unido como pela sua divulgação é o das fraldas descartáveis (Aumônier e Collins 2005).

Para Portugal estão disponíveis alguns estudos específicos para resíduos de embalagens (Ferrão et al 2014), pneus usados (Ferrão et al 2007, Freire et al 2000) e para veículos em fim de vida (Ferrão et al 2006).

3.10. A ACV NA AVALIAÇÃO DE FLUXOS DE PRODUTOS E DE MATERIAIS: PILHAS E ACUMULADORES

Também para o fluxo das pilhas e acumuladores existem alguns estudos baseados na ACV: para comparar o impacto ambiental de pilhas primárias e recarregáveis (Lankey e McMichael 2000, Parsons 2007); para analisar processos de reciclagem para baterias de níquel-cádmio (Rydh e Karlström 2002) e de chumbo (Daniel et al 2003, Salomone et al 2005); comparar alternativas de gestão de resíduos destas últimas (Daniel e Pappis 2008); e também para discussão de alguns aspectos sobre baterias de lítio para veículos eléctricos (Zackrisson et al 2010).

A utilização da ACV na justificação de alternativas de gestão de fluxos específicos de resíduos já é reconhecida a nível legal, tal como anteriormente exposto, em particular na nova Directiva-Quadro dos resíduos. Para o caso específico das pilhas domésticas, a inexistência de estudos deste tipo que permitam avaliar as consequências ambientais das alternativas de gestão e assim justificar opções foi um factor limitante nesta abordagem, tal como referido no estudo realizado pela BIO Intelligence Service para a Comissão Europeia em 2003 com o objectivo de realizar uma análise dos impactos económicos, ambientais e sociais de diferentes opções políticas sobre gestão de pilhas e acumuladores (Labouze e Monier 2003). Também a falta de informação e de dados científicos que permitam realizar estes estudos foi mencionada no estudo realizado pela empresa ERM para o UK Department for Environment Food and Rural

Affairs (Defra) com o objectivo de comparar opções para implementação da proposta de directiva sobre pilhas (ERM 2006).

O interesse governamental pelo impacto das alternativas de gestão para pilhas usadas conduziu à realização de estudos bastantes extensos em alguns países europeus, como no Reino Unido (ERM 2006), na Bélgica (Briffaerts et al 2006, 2009) e na Holanda (AOO 2002a, 2002b) e também a Comissão Europeia tem promovido o desenvolvimento do conhecimento nesta área (Comissão Europeia, 2009).

O estudo da ERM (ERM 2006) anteriormente referido surge na sequência da aprovação, pelo Conselho de Ministros da EU, da proposta de directiva sobre pilhas e acumuladores. Foi encomendado pelo UK Department for Environment Food and Rural Affairs (Defra) e teve como objectivo informar acerca dos custos e benefícios de várias opções para implementar, no Reino Unido, a recolha e reciclagem de pilhas portáteis como previsto nessa proposta de directiva. Esse estudo utiliza a ACV, com uma posterior avaliação económica das alternativas de gestão das pilhas entre 2006 e 2030. Foram definidos vários cenários de recolha e de reciclagem, num total de 9, comparados com um cenário de base em que foi assumida a gestão das pilhas nos resíduos indiferenciados (89% para aterro e 11% para incineração). A avaliação de impactos foi realizada para as seguintes categorias de impacto: depleção de recursos abióticos, aquecimento global, depleção da camada de ozono, toxicidade humana, aquática e terrestre, acidificação e eutrofização. O estudo mostra que o aumento da reciclagem de pilhas é benéfico para o ambiente, devido à recuperação de metais, no entanto, é conseguida a um custo financeiro significativo quando em comparação com a eliminação. Adicionalmente as estimativas mostram que a implementação da directiva proposta irá resultar num aumento significativo dos custos de gestão de resíduos das pilhas mas com alguma economia nos custos financeiros quantificados para os aspectos ambientais e sociais (ERM 2006).

No estudo de Briffaerts et al (2006, 2009), são comparados dois cenários de tratamento hidrometalúrgico (Revabat e Revatech) e dois pirometalúrgico (Batrec e Valdi) a partir de uma composição média dos resíduos de pilhas belgas. Foi usado o método de avaliação de impactos Eco-indicator 1999. Cada cenário de tratamento resulta numa taxa de reciclagem específica assim como em diferentes impactos ambientais e benefícios. Nos cenários de tratamento hidrometalúrgico o foco recai na reciclagem de Zinco e de Ferro e ao permitir a reciclagem de manganês, o consumo de energia aumenta consideravelmente. Ambos os processos pirometalúrgicos reciclam zinco, ferro e manganês. Segundo o estudo, nenhum dos cenários de tratamento tem um desempenho global melhor ou pior do que os outros, cada opção tem vantagens e desvantagens específicas. Além disso, considera que a eficiência de reciclagem de 50% prevista na directiva 2006/66/CE é difícil de atingir (Briffaerts et al 2006, 2009).

Em 2002 foi realizado um estudo de avaliação do ciclo de vida comparativo de quatro opções de tratamento de resíduos de pilhas recolhidos na Holanda (AOO 2002a, 2002b): Batrec, Valdi, Nedstaal (produção de aço em forno de arco eléctrico) e Zimaval (tratamento hidrometalúrgico que produz zinco metálico). Foi utilizado o método de avaliação de impactos CML. O estudo concluiu que Valdi e Batrec têm um melhor desempenho que Nedstaal e Zimaval. No caso de Valdi, o principal impacto ambiental foi devido às emissões de mercúrio pois em 2002 a instalação ainda não estava equipada com filtro de carvão ativado (AOO 2002a). No caso de Batrec, os resultados foram negativamente influenciados pela produção relativamente elevada de resíduos. O estudo promovido pela Comissão Europeia (Comissão Europeia 2009) constitui uma excelente compilação de dados e informação técnica acerca da reciclagem de pilhas.

Em Portugal, até à data, não há conhecimento de qualquer estudo para este fluxo de resíduos e são poucos os estudos publicados de ACV aplicada à gestão de resíduos (Xará et al 2005, Pires et al 2011). Os estudos de pilhas públicos e anteriormente referidos são um bom ponto de partida mas não são válidos para a realidade de Portugal pelo facto de os sistemas serem significativamente diferentes pois têm em conta especificidades de cada país, desde os processos de reciclagem, os sistemas de recolha até à própria matriz energética.

4. OBJECTIVOS DA TESE

A tomada de decisão relativa a problemas de gestão de resíduos é tradicionalmente sustentada em questões económicas. Apesar de ser reconhecida a necessidade de adicionalmente integrar aspectos ambientais e sociais nesta tomada de decisão, nem sempre está disponível a informação que o permita. Em relação à componente ambiental, estão já em uso algumas ferramentas para este fim mas existem lacunas no conhecimento que condicionam a sua utilização.

O objectivo geral do presente trabalho é fornecer elementos, de carácter ambiental, de ajuda à decisão acerca da melhor opção para gerir pilhas alcalinas domésticas usadas.

Para esse efeito propõe-se avaliar o impacto ambiental associados a três alternativas de gestão dessas pilhas recolhidas em Portugal continental: (1) deposição em aterro; (2) incineração com valorização energética; e, (3) reciclagem.

Devido à inexistência da informação relativa às cargas ambientais associadas à deposição em aterro e à incineração de pilhas, tornou-se fundamental desenvolver conhecimento nesta área, principalmente na caracterização das pilhas e de algumas emissões específicas resultantes do seu tratamento, pelo que foram definidos objectivos específicos para o trabalho laboratorial a desenvolver neste âmbito:

- Caracterização de pilhas alcalinas usadas em Portugal continental;
- Identificação e quantificação de algumas emissões associadas à incineração dessas pilhas;
- Identificação e quantificação de algumas emissões resultantes da deposição em aterro dessas pilhas.

Os resultados deste trabalho laboratorial foi utilizado na modelação de processos de incineração e de deposição em aterro de resíduos, tendo em conta as características dos processos existentes em Portugal continental, com vista à identificação e quantificação de recursos e emissões que resultam do tratamento deste fluxo de resíduos.

Pelo facto de não existir em Portugal nenhuma solução implementada para reciclar este tipo de pilhas, neste estudo são considerados três processos europeus de reciclagem, cuja caracterização foi obtida, quer através de dados publicados na literatura, quer também através de contactos estabelecidos com as entidades envolvidas.

Os resultados obtidos foram usados para a avaliação do impacto ambiental das três alternativas referidas para a gestão das pilhas, usando a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida, segundo as normas ISO 14040 (ISO 2006a) e ISO 14044 (ISO 2006b).

Adicionalmente, foi determinado o perfil ambiental da gestão das pilhas usadas em Portugal continental, onde coexistem as três alternativas. Foram analisadas duas situações denominadas Perfil ambiental 2012 e Perfil ambiental 2016 que diferem na proporção de pilhas encaminhada para cada destino. A fracção encaminhada para reciclagem corresponde ao limite estabelecido na lei para esses anos de referência, 25 e 45%, respectivamente.

5. O INTERESSE EM REALIZAR O PRESENTE ESTUDO

O resultado deste estudo e a informação sistematizada que resulta da sua realização (em particular, a relativa à discriminação dos processos abrangidos em cada alternativa e à identificação e quantificação de recursos e emissões associadas) têm, por certo, várias utilizações.

O desempenho ambiental das alternativas de gestão de pilhas usadas tendo em conta várias questões ambientais (definidas pelas categorias de impacto escolhidas na fase de avaliação dos impactos) e os diferentes compartimentos do ambiente (ar, água e solo) fornece com certeza uma base para o estabelecimento da forma de gestão mais adequada para esses resíduos. Ao mesmo tempo, ao identificar os aspectos ambientais mais significativos, e, consequentemente, as vantagens e desvantagens ambientais de cada alternativa, podem-se definir oportunidades de melhoria para cada uma.

Adicionalmente, ao conhecer o perfil ambiental da gestão das pilhas alcalinas usadas em Portugal continental onde coexistem as três alternativas referidas melhora o suporte científico usado na definição de políticas de gestão destes e de outros resíduos, e, em particular, na identificação da melhor opção para a gestão destes resíduos à luz da legislação em vigor.

Neste âmbito, o estudo destina-se a todos os que estiverem interessados em conhecer o impacto ambiental potencial dos modelos estudados, particularmente aos membros de entidades envolvidas na definição de políticas ambientais e na gestão destes resíduos. Mas também poderá ser útil a todos aqueles a quem importa conhecer vantagens e desvantagens ambientais (oportunidades de melhoria) de cada alternativa, tais como os actores dos diferentes processos incluídos no estudo, seja os que fazem o transporte das pilhas, seja os dos processos de deposição em aterro, da incineração e da reciclagem.

Dado que este estudo é um trabalho de investigação é expectável que os resultados sejam utilizados em afirmações comparativas para divulgação pública, em particular em comunicações de carácter técnico e científico.

Como já se referiu anteriormente, a legislação apresenta a reciclagem dos resíduos como uma alternativa preferencial à valorização energética e à deposição em aterro, mas deixa em aberto a necessidade/possibilidade de avaliar a vantagem ambiental do cumprimento da hierarquia de gestão. Ou seja, para determinados fluxos de resíduos, convém avaliar essa vantagem recorrendo à análise do ciclo de vida, o que implica conhecer as cargas ambientais associadas às diferentes alternativas ao longo do seu ciclo de vida, isto é, desde que são descartados até que as emissões resultantes do seu tratamento sejam parte integrante do ambiente. Na análise do impacto ambiental potencial dessas opções devem ser considerados não só os processos

de tratamento em si mesmo (reciclagem, incineração e deposição em aterro), mas também todos os outros que são necessários para que esses tenham lugar, tais como os de transporte, os de produção de energia e de materiais auxiliares, aplicando, assim, a perspectiva do ciclo de vida a estes resíduos.

Além disso, para alguns resíduos, tais como para as pilhas alcalinas, que são parte integrante do fluxo de resíduos de pilhas e acumuladores usados, podem ser identificadas razões adicionais que motivam e justificam este tipo de avaliação.

Este fluxo de resíduos inclui grande diversidade de produtos tanto em termos estruturais, como pilhas de botão até acumuladores industriais, como em termos de composição e perigosidade dos seus constituintes para o ambiente, desde pilhas alcalinas e de zinco-carvão, consideradas pouco poluentes, até às que contêm substâncias com reconhecido efeito negativo no ambiente, como são o mercúrio, chumbo e cádmio (Commission of the European Communities, 2003).

A obrigatoriedade de recolha e reciclagem prevista na actual legislação aplica-se a todas as pilhas portáteis (e não apenas às classificadas como perigosas como acontecia na legislação precedente), não pela sua perigosidade ou potencial impacto ambiental, mas porque os modelos de recolha para todas as pilhas portáteis mostraram ser mais eficientes do que esquemas de recolha separada de tipos específicos de pilhas, pois os consumidores mostram dificuldade em identificar, e, por isso, separar as pilhas perigosas das não-perigosas. Esta foi a principal razão para o alargamento da recolha selectiva e reciclagem a todos os tipos de pilhas portáteis (Commission of the European Communities 2003). Também estão definidas metas europeias para a recolha selectiva e reciclagem de todos os tipos de pilhas portáteis (Official Journal of the European Union 2006), em que se incluem as alcalinas, mas as pilhas que não são recolhidas selectivamente têm a incineração ou a deposição em aterro como destino mais provável. E, no passado, há casos referidas na literatura, tal como aconteceu pelo menos na Suécia e na Alemanha, em que apesar de recolhidas selectivamente, as pilhas foram encaminhadas para deposição em aterro (Commission of the European Communities 2003), o que, no cumprimento da actual legislação, já não seria possível perante a obrigatoriedade da sua reciclagem.

Na justificação da actual legislação na área das pilhas é reconhecida a falta de conhecimento científico, ou, pelo menos, de dados específicos, em particular de estudos de ACV (Commission of the European Communities 2003) que suportem totalmente as directrizes adoptadas.

Assim, parece justificável e útil fazer a avaliação das cargas ambientais de alternativas de gestão de pilhas alcalinas usadas.

6. ESTRUTURA DA TESE

O Capítulo 1 – **Introdução** apresenta-se em seis secções, começando pelo enquadramento legal e político da perspectiva/conceito do ciclo de vida e da avaliação do ciclo de vida, isto é, pelos diplomas legais que fazem referência à perspectiva/conceito do ciclo de vida ou à metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida, tendo por objectivo demonstrar a importância e o enquadramento temporal do ciclo de vida (conceito ou avaliação) na legislação e nas políticas ambientais em vigor em Portugal, em particular na área da gestão dos resíduos. A segunda secção apresenta a situação da gestão das pilhas usadas em Portugal continental. Seguidamente apresenta-se e discute-se o estado da arte da ACV na gestão de resíduos, focando, em particular, a metodologia e a sua aplicação na avaliação de alternativas de gestão de resíduos e na avaliação de processos, bem como aplicações encontradas na área que é objecto deste trabalho. Daqui resultam os objectivos da tese, e o interesse em realizar o presente estudo.

Esta secção em que se apresenta a estrutura da tese encerra o capítulo 1.

O Capítulo 2 – **Caracterização laboratorial das pilhas alcalinas domésticas** é constituído por um artigo publicado na revista Waste Management [Characterization of spent AA household alkaline batteries, 26 (2006), 466-476 (Almeida, Manuel Fonseca; Xará, Susana; Delgado, Julanda; Costa, Carlos)] e apresenta o estudo laboratorial para caracterização física e química das pilhas alvo. A necessidade de realização deste estudo foi identificada logo no início deste trabalho, pois não estavam disponíveis informações sobre todas as características das pilhas essenciais às fases posteriores do trabalho proposto. Além disso, verificou-se ulteriormente que algumas das informações disponibilizadas pelo próprio produtor não correspondiam às obtidas no decurso das análises efectuadas.

O Capítulo 3 – **Estudo laboratorial de algumas emissões resultantes da queima das pilhas** é também um artigo publicado na revista Waste Management [Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration, 29 (2009), 342-349 (Almeida, Manuel Fonseca; Xará, Susana; Delgado, Julanda; Costa, Carlos)] que apresenta resultados de ensaios realizados com vista à quantificação de algumas emissões decorrentes da queima de pilhas. Com estes e com a interpretação dos resultados relativos à composição já anteriormente obtidos, desenvolveu-se informação sobre emissões potenciais das pilhas quando submetidas ao processo de incineração, informação necessária ao inventário associado a esta alternativa de gestão das pilhas usadas.

No Capítulo 4 – **Estudo laboratorial do potencial de lixiviação das pilhas** incluem-se dois artigos, um publicado na revista Waste Management [Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries, 29 (2009), 2121-2131 (Xará, Susana; Delgado, Julanda; Almeida,

Manuel Fonseca; Costa, Carlos]] e o outro na revista Journal of Material Cycles and Waste Management [Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries using a MSW landfill leachate, (2013) 15:61–72 (Xará, Susana; Delgado, Julanda; Almeida, Manuel Fonseca; Costa, Carlos)]. Os ensaios de lixiviação realizados colmataram a necessidade de informação, até à data não disponível, sobre emissões potenciais associadas à deposição desse tipo de pilhas em aterro. O trabalho laboratorial realizado foi tido como crucial para a realização dum estudo com a qualidade pretendida, baseado em dados concretos e não somente em suposições.

O Capítulo 5 – **Reciclagem de pilhas alcalinas** inclui um artigo publicado no The International Journal of Life Cycle Assessment [Life cycle assessment of alternatives for recycling abroad alkaline batteries from Portugal, (2014) 19:1382–1408 (Xará, Susana; Almeida, Manuel Fonseca; Costa, Carlos)], que compara o potencial impacto ambiental de três alternativas para a reciclagem no estrangeiro das pilhas alcalinas domésticas recolhidas em Portugal continental. Essas alternativas foram identificadas junto das entidades responsáveis por esta área: para duas dessas já foram enviadas pilhas recolhidas em Portugal para reciclagem e o outro processo corresponde a uma opção em análise para o futuro.

O Capítulo 6 – **Avaliação comparativa de alternativas de gestão de pilhas alcalinas usadas** é o penúltimo capítulo deste trabalho que apresenta o estudo de caso final que compara as alternativas de deposição em aterro, incineração e reciclagem das pilhas alcalinas domésticas recolhidas em Portugal continental. Este estudo está em processo de publicação.

Estes dois últimos estudos, dos capítulos 5 e 6, realizaram-se segundo os princípios (ISO 14040:2006) e os requisitos (ISO 14044:2006) estabelecidos nas normas de referência.

O Capítulo 7 – **Conclusões e proposta de trabalho futuro** é o que encerra este texto com a súmula das conclusões do trabalho realizado, sugestões sobre algumas oportunidades de melhoria do actual sistema de gestão das pilhas alcalinas em Portugal continental e directrizes a ter em conta na gestão de outros fluxos de resíduos. São também apresentadas sugestões de trabalho futuro.

7. BIBLIOGRAFIA

ADAS Environmental, AEA Technology Environment (2000) Life Cycle Inventory Development for Waste Management Operations: Composting and Anaerobic Digestion. R&D Project Record P1/392/4. Environment Agency, Bristol, UK.

AEA Technology Environment (2000) Review of the Environment Agency's Software Tool: WISARD. R&D Project Record P1/392/1. Environment Agency, Bristol, UK.

Almeida MF, Xará S, Delgado J, Costa C (2006) Characterization of spent AA household alkaline batteries. *Waste Management* 26(5):466-76. DOI:10.1016/j.wasman.2005.04.005

Almeida MF, Xará S, Delgado J, Costa C (2009) Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration. *Waste Management* 29(1):342-349. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.03.011

Al-Salem SM, Lettieri P (2009) Life Cycle Assessment (LCA) of municipal solid waste management in the state of Kuwait. *The European Journal of Science Research* 34, 395-405.

AOO - Afval Overleg Orgaan (2002a) Milieueffectrapport Landelijk Afvalbeheerplan 2001-2012. The Netherlands.

AOO - Afval Overleg Orgaan (2002b) Milieueffectrapport Landelijk Afvalbeheerplan – Achtergronddocument A5 Uitwerking afvalstroom “Batterijen (zinkbruinsteen & alkaline)”. The Netherlands.

APA - Agência Portuguesa do Ambiente (2013) <http://ladigital.apambiente.pt/>

Arena U, Mastellone M, Perugini F (2003) Life Cycle Assessment of a Plastic Packaging Recycling System. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 8, 92-98.

Arena U, Mastellone ML, Perugini F, Clift R (2004) Environmental assessment of paper waste management options by means of LCA methodology. *Industrial and Engineering Chemical Research* 43, 5702-5714.

Aspinwall & Company, Shanks & McEwan (Waste Services) Ltd. (2000) Life Cycle Inventory Development for Waste Management Operations: Waste Collection and Separation. R&D Project Record P1/392/7. Environment Agency, Bristol, UK.

Astrup T, Mosbæk H, Christensen TH (2006) Assessment of long-term leaching from waste incineration air-pollution-control residues. *Waste Management* 26, 803-814.

Aumônier S, Collins M (2005) Life Cycle Assessment of disposable and reusable nappies in the UK, Environment Agency, UK.

Ayalon O, Avnimelech Y, Shechter M (2000) Application of a comparative multidimensional life cycle analysis in solid waste management policy: The case of soft drink containers. *Environmental Science and Policy* 3, 135-144.

Aye L, Widjaya ER (2006) Environmental and economic analyses of waste disposal options for traditional markets in Indonesia. *Waste Management* 26, 1180-1191.

Bakst JS, Lacke CJ, Weitz KA, Warren J L (1995) Guidelines for assessing the quality of life-cycle inventory data. United States Environmental Protection Agency.

Banar M, Cokaygil Z, Ozkan A (2009) Life cycle assessment of solid waste management options for Eskisehir, Turkey. *Waste Management* 29, 54-62.

Barlaz MA, Weitz K (1995) Life-Cycle Study of Municipal Solid Waste Management System Description. United States Environmental Protection Agency.

Batool SA, Chuadhry MN (2009) The impact of municipal solid waste treatment methods on greenhouse gas emissions in Lahore, Pakistan. *Waste Management* 29, 63-69.

Beig P, Salhofer S (2004) Comparison of ecological effects and cost communal waste management systems. *Resources, Conservation and Recycling* 41, 83-102.

Bergsdal H, Strømman AH, Hertwich EG (2005) Environmental assessment of two waste incineration strategies for Central Norway. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 10, 263-272.

Bez J, Heyde M, Goldhan G (1998) Waste treatment in product specific life cycle inventories, an approach of material-related modelling, Part II: Sanitary landfill. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 3, 100–105.

Birgisdóttir H, Bhandar G, Hauschild MZ, Christensen TH (2007) Life cycle assessment of disposal of residues from municipal solid waste incineration: Recycling of bottom ash in road construction or landfilling in Denmark evaluated in the ROAD-RES model. *Waste Management* 27, 75-84.

Bjarnadóttir HJ, Frioriksson GB, Johnsen T, Sletsen H (2002) Guidelines for the use of LCA in the waste management sector. Nordtest Report TR 517, Espoo, Finland.

Björklund A, Finnveden G (2007) Life cycle assessment of a national policy proposal – The case of a Swedish waste incineration tax. *Waste Management* 27, 1046-1058.

Björklund A, Finnveden G, Roth L (2010) Application of LCA in Waste Management. In: Christensen, T.H. (ed), *Solid Waste Technology & Management*, Volume 1&2, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 137-160. DOI: 10.1002/9780470666883

Bovea MD, Ibáñez-Forés V, Gallardo A, Colomer-Mendoza FJ (2010). Environmental assessment of alternative municipal solid waste management strategies. A Spanish case study. *Waste Management* 30, 2383-95

Brambilla Pisoni E, Raccanelli R, Dotelli G, Botta D, Melià P (2009) Accounting for transportation impacts in the environmental assessment of waste management plans. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 14, 248-256.

Briffaerts K, Spirinckx C, Van der Linden A, Vrancken K (2006) *Integrale Evaluatie Van Verwerkingstechnieken Voor Belgische Afvalbatterijen (Zinkkool – en Alkalinefractie)*. Study by VITO Commissioned by OVAM (Flemish Waste Authority), Mol, Belgium.

Briffaerts K, Spirinckx C, Van der Linden A, Vrancken K (2009) Waste battery treatment options: Comparing their environmental performance. *Waste Management* 29, 2321-2331.

Bristol City Council (2000) *Draft Household Waste Management Strategy*.

Buttol P, Masoni P, Bonoli A, Goldoni S, Belladonna V, Cavazzuti C (2007) LCA of integrated MSW management systems: Case study of the Bologna District, *Waste Management* 27, 1059-1070.

Camobreco V, Ham R, Barlaz M, Repa E, Felker M, Rousseau C, Rathle J (1999) Life-cycle inventory of a modern municipal solid waste landfill. *Waste Management and Research* 17, 394-408.

Carlsson Reich M (2005) Economic assessment of municipal waste management systems - case studies using a combination of life cycle assessment (LCA) and life cycle costing (LCC). *Journal of Cleaner Production* 13, 253-263.

Carpentieri M, Corti A, Lombardi L (2005) Life cycle assessment (LCA) of an integrated biomass gasification combined cycle (IBGCC) with CO₂ removal. *Energy Conversion and Management* 46, 1790-1808.

Chaya W, Gheewala SH (2007) Life cycle assessment of MSW-to-energy schemes in Thailand. *Journal of Cleaner Production* 15, 1463-1468.

Chem Systems, AEA Technology Environment (2000) Life Cycle Inventory Development for Waste Management Operations: Recycling. R&D Project Record P1/392/5. Environment Agency, Bristol, UK.

Chen D, Christensen TH (2010) Life-cycle assessment (EASEWASTE) of two municipal solid waste incineration technologies in China. *Waste Management and Research* 28, 508-519.

Chevalier J, Rousseaux P, Benoit V, Benadda B (2003) Environmental assessment of flue gas cleaning processes of municipal solid waste incinerators by means of the life cycle assessment approach. *Chemical Engineering Science* 58, 2053-2064.

Ciroth A, Hagelüken M, Sonnemann GW, Castells F, Fleischer G (2002a) Geographical and technological differences in life cycle inventories shown by the use of process models for waste incinerators - Part 1: Technological and geographical differences. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 7, 295-300.

Ciroth A, Hagelüken M, Sonnemann GW, Castells F, Fleischer G (2002b) Geographical and technological differences in life cycle inventories shown by the use of process models for waste incinerators - Part 2: Technological and geographical differences. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 7, 363-368.

Clift R, Doig A, Finnveden G (2000) The Application of Life Cycle Assessment to Integrated Solid Waste management, Part I – Methodology. *Trans Ichem Journal* 78, part B, 279-287.

Comissão Europeia (2009) Study on the calculation of recycling efficiencies and implementation of export article (Art. 15) of the Batteries Directive 2006/66/EC, Final report.

Commission of the European Communities (2003) Commission Staff Working Paper, Directive of the European Parliament and of the Council on Batteries and Accumulators and Spent Batteries and Accumulators, Extended Impact Assessment. COM(2003)723 final. http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/exten_impact_assessment.pdf

Consoli F, Allen D, Boustead I, Fava J, Franklin W, Jensen A, de Oude N, Parrish R, Perriman R, Postlethwaite D, Quay B, Séguin J, Vigon B (1993) Guidelines for Life-Cycle Assessment: A "Code of Practice", SETAC Press.

Consonni S, Giugliano M, Grosso M (2005a) Alternative strategies for energy recovery from municipal solid waste: Part A: Mass and energy balances. *Waste Management* 25, 123-135.

Consonni S, Giugliano M, Grosso M (2005b) Alternative strategies for energy recovery from municipal solid waste: Part B: Emission and cost estimates. *Waste Management* 25, 137-148.

Corti A, Lombardi L (2001) Life cycle assessment approach for refuse derived fuel (RDF) systems for Tuscany. *Environmental Health Risk* 289-298.

Dahlbo H, Koskela S, Laukka J, Myllymaa T, Jouttijärvi T, Melanen M, Tenhunen J (2005) Life cycle inventory analyses for five waste management options for discarded newspaper. *Waste Management and Research* 23, 291-303.

Dahlbo H, Ollikainen M, Peltola S, Myllymaa T, Melanen M (2007) Combining ecological and economic assessment of options for newspaper waste management. *Resources, Conservation and Recycling* 51, 42-63.

Dalermo M, Sonesson U, Björklund A, Mingarini K, Frostell B, Jönsson H, Nybrant T, Sundqvist J-O, Thyselius L (1997) ORWARE - A simulation model for organic waste handling systems. Part 1: Model description. *Resources, Conservation and Recycling* 21, 17-37.

Damgaard A, Riber C, Fruergaard T, Hulgaard T, Christensen TH (2010) Life-cycle-assessment of the historical development of air pollution control and energy recovery in waste incineration. *Waste Management* 30, 1244-1250.

Daniel SE, Pappis CP (2008) Application of LCIA and comparison of different EOL scenarios: The case of used lead-acid batteries. *Resources Conservation and Recycling* 52, 883-895.

Daniel SE, Pappis CP, Voutsinas TG (2003) Applying life cycle inventory to reverse supply chains: A case study of lead recovery from batteries. *Resources Conservation and Recycling* 37, 251-281.

Del Borghi A, Del Borghi M, Pronzati C, Gallo M, Converti A (2007) Life Cycle Assessment (LCA) as a tool of sustainable design for waste management: Six Italian case studies. Procedures of International Union of Air Pollution Prevention and Environmental Protection Associations, IUAPPA World Congress on Clean Air Society of Australia and New Zealand, CASANZ.

Den Boer E, den Boer J, Jager J (2005) Waste management planning and optimisation, Handbook for municipal waste prognosis and sustainability assessment of waste management systems. Stuttgart, Germany.

Den Boer E, Den Boer J, Jager J (2007) LCA-IWM: A decision support tool for sustainability assessment of waste management systems. *Waste Management* 27, 1032-1045.

Di Maria F, Fantozzi F (2004) Life cycle assessment of waste to energy micro-pyrolysis system: Case study for an Italian town. *International Journal of Energy Research* 28, 449-461.

Di Maria F, Saetta S (2004) Life cycle assessment for municipal solid waste management improvements - The case of a 100.000 inhabitant Italian town. *Journal of Solid Waste Technology and Management* 30, 52-64.

Diário da República (1999) Decreto-Lei nº 516/99, que aprova o Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI 99). 1ª Série A – Nº 280, 2 de Dezembro de 1999.

Diário da República (2000) Resolução do Conselho de Ministros n.º 92/2000 relativa à co-incineração de resíduos industriais perigosos. 1ª Série B – Nº 166, 20 de Julho de 2000.

Diário da República (2001) Decreto-Lei nº 111/2001, que estabelece o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de pneus e pneus usados. 1ª Série A — Nº 82, 6 de Abril de 2001.

Diário da República (2002a) Decreto-Lei nº 89/2002, que revê o Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI 99), passando este a designar-se PESGRI 2001. 1ª Série A — Nº 83, 9 de Abril de 2002.

Diário da República (2002b) Declaração de Rectificação nº 23-A/2002, que rectifica o DL 89/2002. 1ª Série A — Nº 148, 29 de Junho de 2002.

Diário da República (2004) Decreto-Lei nº 230/2004, que estabelece o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos (REEE). 1ª Série A - Nº 288, 10 de Dezembro de 2004.

Diário da República (2006a) Decreto-Lei nº 178/2006, que estabelece o regime geral da gestão de resíduos. 1ª Série — Nº171, 5 de Setembro de 2006.

Diário da República (2006b) Decreto-Lei nº 187/2006, que estabelece as condições e procedimentos de segurança no âmbito dos sistemas de gestão de resíduos de embalagens e de resíduos de excedentes de produtos fitofarmacêuticos. 1ª Série — Nº 181, 19 de Setembro de 2006.

Diário da República (2006c) Decreto-Lei nº 92/2006, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2004/12/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 11 de Fevereiro, relativa a embalagens e resíduos de embalagens. 1ª Série A — Nº101, 25 de Maio de 2006.

Diário da República (2007) Portaria 187/2007, aprova o Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU II) para o horizonte 2007-2016. 1ª Série — Nº 30, 12 de Fevereiro de 2007.

Diário da República (2008a) Decreto-Lei nº 46/2008, que estabelece o regime das operações de gestão de resíduos resultantes de obras ou demolições de edifícios ou de derrocadas, abreviadamente designados resíduos de construção e demolição (RCD). 1ª Série — Nº 51, 12 de Março de 2008.

Diário da República (2008b) Decreto-Lei nº 64/2008, que estabelece o regime jurídico da gestão de veículos e de veículos em fim de vida (VfV). 1ª Série — Nº 69, 8 de Abril de 2008.

Diário da República (2009a) Decreto-Lei nº 267/2009, que estabelece o regime jurídico da gestão de óleos alimentares usados. 1ª Série — Nº 189, 29 de Setembro de 2009.

Diário da República (2009b) Decreto-Lei nº 6/2009, que estabelece o regime de colocação no mercado de pilhas e acumuladores e o regime de recolha, tratamento, reciclagem e eliminação dos resíduos de pilhas e de acumuladores. 1ª Série — Nº 3, 6 de Janeiro de 2009.

Diário da República (2011) Decreto-Lei nº73/2011, que altera o regime geral da gestão de resíduos. 1ª Série — Nº 116, 17 de Junho de 2011.

Dobson, P. (2000) Life Cycle Inventory Development for Waste Management Operations: Data Collection Guidelines. R&D Project Record P1/392/8. Environment Agency, Bristol, UK.

Ecobilan (1997) Life Cycle Research Programme for Waste Management: Inventory Development for Waste Management Operations: Landfill, Final Report. Environment Agency, Bristol, UK.

Ecopilhas (2009a) www.ecopilhas.pt

Ecopilhas (2009b) Comunicação pessoal.

Edwards DW, Schelling J (1996) Municipal waste life cycle assessment Part 1, and aluminium case study. *Process Safety and Environmental Protection* 74, 205-222.

Edwards DW, Schelling J (1999) Municipal waste life cycle assessment part 2: Transport analysis and glass case study. *Process Safety and Environmental Protection* 77, 259-274.

Eggels P, van der Ven B (1995) Allocation model for landfill. In: Finnveden G, Huppes G, editors. *Life Cycle Assessment and Treatment of Solid Waste*. Proceedings of the International Workshop, Stockholm, Sweden. AFR-Report 98. Stockholm, Sweden. AFR, Swedish EPA 149-57.

Ekvall T, Finnveden G (2000) The application of Life Cycle Assessment to integrated solid waste management. Part 2 - Perspectives on energy and material recovery from paper. *Process Safety and Environmental Protection* 78, 288-294.

Ekvall T (1999a) System expansion and allocation in life cycle assessment with implications for wastepaper management. *Doktorsavh. Chalmers Tekniska Högskola* 1-54.

Ekvall T (1999b) Key methodological issues for life cycle inventory analysis of paper recycling. *Journal of Cleaner Production* 7, 281-294.

Emery A, Davies A, Griffiths A, Williams K (2007) Environmental and economic modelling: A case study of municipal solid waste management scenarios in Wales. *Resources Conservation and Recycling* 49, 244-263.

EPIC & CSR (2000) Integrated solid waste management's tool: Measuring the environmental performance of waste management systems. Environment and Plastics Industry Council & Corporations Supporting Recycling, Mississauga, ON, Canada. http://www.iwm-model.uwaterloo.ca/iswm_booklet.pdf.

Eriksson O, Carlsson Reich M, Frostell B, Björklund A, Assefa G, Sundqvist J-O, Granath J, Baky A, Thyselius L (2005) Municipal solid waste management from a systems perspective, *Journal of Cleaner Production* 13, 241-252.

Eriksson O, Finnveden G (2009) Plastic waste as a fuel - CO₂-neutral or not? *Energy and Environmental Science* 2, 907-914.

Eriksson O (2003) Environmental and Economic Assessment of Swedish Municipal Solid Waste Management. PhD Thesis. Industrial Ecology, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Eriksson O, Frostell B, Björklund A, Assefa G, Sundqvist JO, Granath J, Carlsson M, Baky A, Thyselius L (2002) ORWARE – a simulation model for waste management. *Resources Conservation and Recycling* 36, 287-307.

Eriksson O, Finnveden G, Ekvall T, Björklund A (2007) Life cycle assessment of fuels for district heating: A comparison of waste incineration, biomass- and natural gas combustion. *Energy Policy* 35, 1346-1362.

ERM - Environmental Resources Management (2006) Battery Waste Management Life Cycle Assessment, study on behalf of DEFRA, Final report.

European Commission (1996) Cost-Benefit analysis of the different municipal solid waste management systems: objectives and instruments for the year 2000.

European Topic Centre on Waste and Material Flows (2004) Review of existing LCA studies on the recycling and disposal of paper and cardboard.

Fava J, Jensen A, Lindfors L, Pomper S, De Smet B, Warren J, Vigon B (1992a) Life Cycle Assessment Data Quality: A Conceptual Framework, SETAC Press.

Fava J, Consoli F, Denison R, Dickson K, Mohin T, Vigon B (1992b) A Conceptual Framework for Life-Cycle Impact Assessment. SETAC Press.

Fava J, Denison R, Jones B, Curran MA, Vigon B, Selke S, Barnum J (1990) A Technical Framework for Life-Cycle Assessment, SETAC Press.

Ferrão P, Nazareth P, Amaral J (2006) Strategies for meeting EU end-of-life vehicles reuse/recovery targets. *Journal of Industrial Ecology* 10(4):77–93.

Ferrão P, Ribeiro P, Rodrigues J, Marques A, Preto M, Amaral M, Domingos T, Lopes A, Costa I (2014) Environmental, economic and social costs and benefits of a packaging waste management system: A Portuguese case study, *Resources Conservation and Recycling* 85, 67-78.

Ferrão P, Ribeiro P, Silva P (2007) A management system for end-of-life tyres: A Portuguese case study. *Waste Management* 28(3):604-614.

Finnveden G, Johansson J, Lind P, Moberg A (2005) Life cycle assessment of energy from solid waste Part 1. General methodology and results. *Journal of Cleaner Production* 13, 213-29.

Finnveden G, Albertsson A-C, Berendson J, Eriksson E, Höglund LO, Karlsson S, Sundqvist J-O (1995) Solid Waste Treatment within the Framework of Life Cycle Assessment. *Journal of Cleaner Production* 3, 189-99.

Finnveden G, Ekvall T (1998) Life-cycle assessment as a decision-support tool - The case of recycling versus incineration of paper. *Resources Conservation and Recycling* 24, 235-256.

Finnveden G, Nielsen P (1999) Long-term emissions from landfills should not be disregarded. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 4, 125.

Finnveden G (1996) Solid waste treatment within the framework of life-cycle assessment - 2. Metals in municipal solid waste landfills. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 2, 74 - 78.

Finnveden G, Huppes G (1995) Proceedings from the International Workshop "Life Cycle Assessment and treatment of Solid Waste", September 28 - 29, 1995, Stockholm, Sweden. AFR Report 98.

Finnveden G, Johansson J, Lind P, Moberg A (2000) Life Cycle Assessments of Energy from Solid Waste. *Stockholms Universitet, Sweden*.

Finnveden G (1992) Multimedia Environmental Models (e.g. Fugacity Models) as Screening Tools, e.g. in connection with Life Cycle Assessments, *IVL Rapport B 1087*.

Foolmaun RK, Ramjeawon T (2008) Life Cycle Assessment (LCA) of PET bottles and comparative LCA of three disposal options in Mauritius. *International Journal of Environment and Waste Management* 2, 125-138.

Franke B, Flood M, Sicart J, Makhijani A (1993) *Ecological Balances as an Instrument for the Evaluation of Waste Management Alternatives*. IFEU, Germany.

Freire F, Ferrão P, Reis C, Thore S (2000) Life Cycle Activity Analysis Applied to the Portuguese Used Tire Market. *Journal of Passenger Car – Mechanical Systems* 109, 6: 1980 - 1988.

Galeano SF (1995). Alternative to landfilling of discarded papers not presently available for open-loop recycling. *TAPPI Procedures of International Environmental Conference* 1, 535-545.

Gentil E, Hall D, Thomas B, Shiels S, Collins M (2005). LCA tool in waste management: new features and functionalities. Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia, Italy.

Gentil EC, Damgaard A, Hauschild M, Finnveden G, Eriksoon O, Thorneloe S, Kaplan PO, Barlaz M, Muller O, Matsui Y, Li R, Christensen TC (2010) Models for waste life cycle assessment: Review of technical assumptions. *Waste Management* 30, 2636-2648.

Grieg-Gran M, Gadhvi V (1997) *Analysis of Waste Management Options for Used Paper*. London: International Institute for Environment and Development.

Güereca L, Gassó S, Baldasano JM, Jiménez-Guerrero P (2006) Life cycle assessment of two biowaste management systems for Barcelona, Spain. *Resources, Conservation and Recycling* 49, 32-48.

Guinée JB (2002) *Handbook on Life Cycle Assessment: Operational Guide to the ISO Standards*. Dordrecht, The Netherlands.

Haight M (1999) *EPIC/CSR Integrated Solid Waste Management Model. Final Report*. Waterloo, Canada, pp. 23.

Haight M (2004) *Integrated Solid Waste Management Model. Technical Report*. University of Waterloo, School of Planning, Waterloo, Canada, pp. 101.

Häkkinen T, Vares S (2010) Environmental impacts of disposable cups with special focus on the effect of material choices and end of life. *Journal of Cleaner Production* 18, 1458-1463.

Hansen TL, Christensen TH (2006) Environmental modelling of use of treated organic waste on agricultural land: a comparison of existing models for life cycle assessment of waste systems. *Waste Management and Research* 24, 141-152.

Harrison K (1997) *Waste-to-Energy Process Model: Costs and Life Cycle Inventory Associated with Combustion of Municipal Solid Waste*.

Hassan MN, Awang M, Chong TL, Zakaria Z, Lay LB, Yusoff N, Sino H (1999) The Application of an Life Cycle Inventory (LCI) Model for Solid Waste Disposal Systems in Malaysia. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 4, 188-190.

Hauschild M, Olsen SI, Hansen E, Schmidt A (2008) Gone... but not away - addressing the problem of long-term impacts from landfills in LCA. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 13, 547–554.

Heijungs R, Guinée JB, Huppes G, Lankreijer RM, Udo de Haes HA, Wegener Sleeswijk A, Ansems AMM, Eggels PG, van Duin R, de Goede HP (1992) Environmental Life-Cycle Assessment of Products. Guide and Backgrounds. Leiden University, Leiden, The Netherlands.

Heijungs R, Huppes G, Udo de Haes H, van den Berg N, Dutilh C (1996) Life Cycle Assessment: what it is and how to do it.

Hellweg S (2000) Time and Site Dependent Life Cycle Assessment of Thermal waste treatment Processes. Dissertation, Doctoral and Habilitation Theses. <http://dx.doi.org/10.3929/ethz-a-004141310>

Hellweg S, Hofstetter TB, Hungerbühler K (2001) Modelling waste incineration for life-cycle inventory analysis in Switzerland. Environmental Modelling and Assessment 6, 219-235.

Heyde M, Holley W, Kremer M (1999) Recycling and Recovery of Plastics from Packaging in Domestic Waste: LCA-Type Analysis of Different Strategies. Bayreuth: Eco-Infoma Press. LCA Documents, 5. ISBN: 3-928379-57-7

Holmgren K, Henning D (2004) Comparison between material and energy recovery of municipal waste from an energy perspective: A study of two Swedish municipalities. Resources, Conservation and Recycling 43, 51-73.

Hong J, Li X, Zhaojie C (2010). Life cycle assessment of four municipal solid waste management scenarios in China. Waste Management 30, 2362-9.

Hong RJ, Wang GF, Guo RZ, Cheng X, Liu Q, Zhang PJ, Qian GR (2006) Life cycle assessment of BMT-based integrated municipal solid waste management: Case study in Pudong, China. Resources, Conservation and Recycling 49, 129-146.

Hunt RG (1995) LCA considerations of solid waste management alternatives for paper and plastics. Resources, Conservation and Recycling 14, 225-231.

ISO - International Organization for Standardization (1997) ISO 14040:1997, Environmental management—Life-cycle assessment—Principles and framework. Geneva, Switzerland.

ISO - International Organization for Standardization (2006a) ISO 14040:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework. Geneva, Switzerland.

ISO - International Organization for Standardization (2006b) ISO 14044:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and guidelines. Geneva, Switzerland.

James KL, Grant T, Sonneveld K (2002) Stakeholder involvement in Australian paper and packaging waste management LCA study. The International Journal of Life Cycle Assessment 7, 151-157.

Jensen A, Elkington J, Christiansen K, Hoffman L, Moller B, Schmidt A, van Dijk F (1997) Life Cycle Assessment (LCA): A guide to approaches, experiences and information sources, Denmark.

Jornal Oficial da União Europeia (2006) Directiva 2006/66/EC do Parlamento Europeu e do Conselho de 6 de Setembro de 2006 relativa a pilhas e acumuladores e respectivos resíduos e que revoga a Directiva 91/157/CEE. L 266/1, 26/09/2006.

Jornal Oficial da União Europeia (2008) Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas. L312/3, 22/11/2008.

Keoleian G A (1994) Product Life Cycle Assessment to reduce Health Risk and Environmental Impacts. Noyes Publications.

Keoleian GA, Menerey D (1993) Life cycle design guidance manual: environmental requirements and the product system. USEPA.

Khoo HH, Tan RBH (2010) Environmental impacts of conventional plastic and bio-based carrier bags - Part 2: end-of-life options. The International Journal of Life Cycle Assessment 1-8.

Kim J, Hwang Y, Park K (2009) An assessment of the recycling potential of materials based on environmental and economic factors; case study in South Korea. Journal of Cleaner Production 17, 1264-1271.

Kirkeby JT, Birgisdottir H, Hansen TL, Christensen TH, Bhandar GS, Hauschild M (2006a) Evaluation of environmental impacts from municipal solid waste management in the municipality of Aarhus, Denmark (EASEWASTE). Waste Management and Research 24, 16-26.

Kirkeby JT, Birgisdottir H, Hansen TL, Christensen TH, Bhandar GS, Hauschild MZ (2006b) Environmental assessment of solid waste systems and technologies: EASEWASTE. Waste Management and Research 24, 3.

Kirkeby JT, Birgisdottir H, Bhandar GS, Hauschild M, Christensen TH (2007) Modelling of environmental impacts of solid waste landfilling within the life-cycle analysis program EASEWASTE. Waste Management 27, 961-970.

Labouze E, Monier V (2003) Impact assessment on selected policy options for revision of the battery directive. BIO Intelligence Service.

http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/eia_batteries_final.pdf

Laner D (2009) The consideration of long-term emissions from landfills within life-cycle assessment. Waste Management and Research 27, 463-470.

Lankey RL, McMichael FC (2000) Life-Cycle Methods for Comparing Primary and Rechargeable Batteries. Environmental Science and Technology 34, 2299-2304.

Larsen AW, Merrild H, Møller J, Christensen TH (2010) Waste collection systems for recyclables: An environmental and economic assessment for the municipality of Aarhus (Denmark). Waste Management 30, 744-754.

Larsen AW, Vrgoc M, Christensen TH, Lieberknecht P (2009) Diesel consumption in waste collection and transport and its environmental significance. Waste Management and Research 27, 652-659.

Laurent A, Bakas I, Clavreul J, Bernstad A, Niero M, Gentil E, Hauschild MZ, Christensen TH (2014) Review of LCA applications to solid waste management systems - Part I: lessons learned and perspectives. Waste Management 34, 573-588.

Liamsanguan C, Gheewala S H (2007) Environmental assessment of energy production from municipal solid waste incineration. The International Journal of Life Cycle Assessment 12, 529-536.

Liamsanguan C, Gheewala SH (2008) The holistic impact of integrated solid waste management on greenhouse gas emissions in Phuket. *Journal of Cleaner Production* 16, 1865-1871.

Lindfors L-G, Christiansen K, Hoffman L, Virtanen Y, Juntilla V, Hanssen O-J, Rønning A, Ekvall T, Finnveden G (1995) *Nordic Guidelines on Life-Cycle Assessment*. Nord 1995:20. Copenhagen Denmark: Nordic Council of Ministers.

Luoranen M, Soukka R, Denafas G, Horttanainen M (2009) Comparison of energy and material recovery of household waste management from the environmental point of view - Case Kaunas, Lithuania. *Applied Thermal Engineering* 29, 938-944.

Manfredi S, Christensen TH (2009) Environmental assessment of solid waste landfilling technologies by means of LCA-modelling. *Waste Management* 29, 32-43.

Manfredi S, Christensen TH, Scharff H, Jacobs J (2010a) Environmental assessment of low-organic waste landfill scenarios by means of life-cycle assessment modelling (EASEWASTE). *Waste Management and Research* 28, 130-140.

Manfredi S, Tonini D, Christensen TH (2010b) Contribution of individual waste fractions to the environmental impacts from landfilling of municipal solid waste. *Waste Management* 30, 433-440.

Manfredi S, Niskanen A, Christensen TH (2009) Erratum to "Environmental assessment of gas management options at the Old Ämmässuo landfill (Finland) by means of LCA-modelling (EASEWASTE)" *Waste Management* 29, 1588-1594". *Waste Management*, 29, 2601-2602.

McDougall F, White PR, Franke M, Hindle P (2001) *Integrated Solid Waste Management: A Life Cycle Inventory*. 2nd edition. Oxford, UK.

Ménard J, Lesage P, Deschênes L, Samson R (2004) Comparative life cycle assessment of two landfill technologies for the treatment of municipal solid waste. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 9, 371-378.

Mendes MR, Aramaki T, Hanaki K (2004) Comparison of the environmental impact of incineration and landfilling in São Paulo City as determined by LCA. *Resources, Conservation and Recycling* 41, 47-63.

Merrild H, Damgaard A, Christensen TH (2008) Life cycle assessment of waste paper management: The importance of technology data and system boundaries in assessing recycling and incineration. *Resources, Conservation and Recycling* 52, 1391-1398.

Miliute J, Kazimieras Staniškis J (2010) Application of life-cycle assessment in optimisation of municipal waste management systems: The case of Lithuania. *Waste Management and Research* 28, 298-308.

Mølgaard C (1995) Environmental impacts by disposal of plastic from municipal solid waste. *Resources, Conservation and Recycling* 15, 51-63.

Moriguchi Y (2007) Assessment of recycling systems of waste plastics focusing on containers and packaging. *Nihon Enerugi Gakkaishi* 86, 888-894.

Morrissey AJ, Browne J (2004) Waste management models and their applications to sustainable waste management. *Waste Management* 24, 297-308.

Morselli L, Bartoli M, Bertacchini M, Brighetti A, Luzi J, Passarini F, Masoni P (2005) Tools for evaluation of impact associated with MSW incineration: LCA and integrated environmental monitoring system. *Waste Management* 25, 191-196.

Morselli L, De Robertis C, Luzi J, Passarini F, Vassura I (2008) Environmental impacts of waste incineration in a regional system (Emilia Romagna, Italy) evaluated from a life cycle perspective. *Journal of Hazardous Materials* 159, 505-511.

Muñoz I, Rieradevall J, Doménech X, Milà L (2004) LCA application to integrated waste management planning in Gipuzkoa (Spain). *The International Journal of Life Cycle Assessment* 9, 272-280.

Nichols P, Aumônier S (1997) *Developing Life Cycle Inventories for Waste Management*, vols 1 e 2. CWM 128A/97. Environment Agency, Bristol, UK.

Nielsen PH, Hauschild MZ (1998) Product specific emissions from municipal solid waste landfills: 1. Landfill model. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 3 (3), 158-168.

Niskanen A, Manfredi S, Christensen TH, Anderson R (2009) Environmental assessment of Ämmässuo Landfill (Finland) by means of LCA-modelling (EASEWASTE). *Waste Management and Research* 27, 542-550.

Nordic Council of Ministers (1992) *Product Life Cycle Assessment - Principles and Methodology*.

Obersteiner G, Binner E, Mostbauer P, Salhofer S (2007). Landfill modelling in LCA - A contribution based on empirical data. *Waste Management* 27, 58-74.

Official Journal of the European Union (2006) Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC. *Official Journal L* 266, 26/09/2006.

Otoma S, Mori Y, Terazono A, Aso T, Sameshima R (1997) Estimation of energy recovery and reduction of CO₂ emissions in municipal solid waste power generation. *Resources, Conservation and Recycling* 20, 95-117.

Özeler D, Yeti Ü, Demirer GN (2006) Life cycle assessment of municipal solid waste management methods: Ankara case study. *Environmental International* 32, 405-411.

Parsons D (2007) The environmental impact of disposable versus re-chargeable batteries for consumer use. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 12, 197-203.

Perugini F, Arena U, Mastellone ML (2004) A life cycle assessment on alternative options for recycling of plastic packaging wastes. *Spring National Meeting Conference Procedures* 2450-2456.

Perugini F, Mastellone ML, Arena U (2005) A life cycle assessment of mechanical and feedstock recycling options for management of plastic packaging wastes. *Environmental Progress* 24, 137-154.

Pickin JG, Yuen STS, Hennings H (2002) Waste management options to reduce greenhouse gas emissions from paper in Australia. *Atmospheric Environment* 36, 741-752.

Pira International (2000) Life Cycle Research Programme for Waste Management: Development of a Waste Management Scenario. R&D Technical Report P427. Environment Agency, Bristol, UK.

Pires A, Chang N-B, Martinho G (2011) Reliability-based life cycle assessment for future solid waste management alternatives in Portugal. The International Journal of Life Cycle Assessment 16, 316–337. DOI: 10.1007/s11367-011-0269-7

Powell J, Craighill A, Brisson I (1996) Lifecycle assessment and valuation of waste management options: a UK study. Proceedings of Waste Management Association Annual Meeting and Exhibition.

Qing S, Wang H, Wu Z, Zhao P (2006). Life cycle assessment on incineration of medical waste in Kunming. Wuhan Ligong Daxue Xuebao 28, 55-58.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000a) A decision support tool for assessing the cost and environmental performance of integrated municipal solid waste management strategies. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000b) Application of Life-Cycle Management to Evaluate Integrated Municipal Solid Waste Management Strategies. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000c) Life-Cycle Inventory and Cost Model for Yard and Mixed Municipal Solid Waste Composting. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State (NCSU) (2000d) University Life-Cycle Inventory Model for Materials Reprocessing. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000e) Life-Cycle Inventory and Cost Model for Material Recovery Facilities. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000f) Life-Cycle Inventory Model for Transportation. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000g) Life-Cycle Inventory and Cost Model for Municipal Solid Waste Collection. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000h) Life-Cycle Inventory and Cost Model for Municipal Solid Waste Transfer Stations. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000i) Life-Cycle Inventory and Cost Model for Waste Disposal in Traditional, Bioreactor, and Ash Landfills. United States Environmental Protection Agency.

Research Triangle Institute (RTI), North Carolina State University (NCSU) (2000j) Life-Cycle Inventory and Cost Model for Municipal Solid Waste Combustion. United States Environmental Protection Agency.

Rieradevall J, Domènech X, Fullana P (1997) Application of life cycle assessment to landfilling. The International Journal of Life Cycle Assessment 2, 141-144.

- Rimaityté I, Denafas G, Jager J (2007) Report: environmental assessment of Darmstadt (Germany) municipal waste incineration plant. *Waste Management and Research* 25, 177-182.
- Rodriguez-Iglesias J, Maranon E, Castrillon L, Riestra P, Sastre H (2003) Life cycle analysis of municipal solid waste management possibilities in Asturias, Spain. *Waste Management and Research* 21, 535-548.
- Romero-Hernández O, Romero Hernández S, Muñoz D, Detta-Silveira E, Palacios-Brun A, Laguna A (2009) Environmental implications and market analysis of soft drink packaging systems in Mexico. A waste management approach. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 14, 107-113.
- Rousseau C, Barlaz M, Camobreco V, Felker M, Ham RK, Rathle J, Repa E, Thorneloe S (1997) Life-cycle inventory of solid waste landfilling. In: *Proceedings Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium*, vol 5. Cagliari, Italy: CISA: 139-54.
- Rydh CJ, Karlström M (2002) Life cycle inventory of recycling portable nickel-cadmium batteries. *Resources, Conservation and Recycling* 34, 289-309.
- Salomone R, Mondello F, Lanuzza F, Micali G (2005) An eco-balance of a recycling plant for spent lead-acid batteries. *Environmental Management* 35, 206-219.
- Schmidt JH, Holm P, Merrild A, Christensen P (2007) Life cycle assessment of the waste hierarchy - A Danish case study on waste paper. *Waste Management* 27, 1519-1530.
- Scipioni A, Mazzi A, Niero M, Boatto T (2009) LCA to choose among alternative design solutions: The case study of a new Italian incineration line. *Waste Management* 29, 2462-2474.
- Sharma VK (2000) Wastepaper in Mumbai (India): An approach for abridged life cycle assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 5, 12-18.
- Song H, Hyun J C (1999) A study on the comparison of the various waste management scenarios for PET bottles using the life-cycle assessment (LCA) methodology. *Resources, Conservation and Recycling* 27, 267-284.
- Song H, Moon K, Hyun JC (1999) A life-cycle assessment (LCA) study on the various recycle routes of PET bottles. *Korean Journal of Chemical Engineering* 16, 202-207.
- Su J, Hung M, Chao C, Ma H (2010) Applying multi-criteria decision-making to improve the waste reduction policy in Taiwan. *Waste Management and Research* 28, 20-28.
- Sumiani Y, Onn CC, Mohd Din MA, Wan Jaafar WZ (2009) Environmental planning strategies for optimum solid waste landfill sitting. *Sains Malaysiana* 38, 457-462.
- Sundqvist J-O (1998) Landfilling and incineration in LCA and system analyses. In: *Proceedings from the International workshop, 25-26 February 1998, Gotemborg, Sweden*. AFR report 229, Stockholm, Sweden: AFR, Swedish EPA: 293-304.
- Sundqvist J-O (1999) Life cycles assessments and solid waste – Guidelines for solid waste treatment and disposal in LCA. AFR-Report 279, AFR, Stockholm, Sweden.
- Sundqvist J-O, Finnveden G, Albertsson A C, Karlsson S, Berendson J, Eriksson E, Höglund L O (1994) Life Cycle Assessment and Solid Waste. AFR-Report 29, AFR, Stockholm, Sweden.

Sundqvist J-O, Finnveden G, Albertsson A-C, Karlsson S, Berendson J, Höglund L O, Stripple H (1997) Life Cycle Assessment and Solid Waste - stage 2. AFR-Report 173, AFR, Stockholm, Sweden.

Tan RBH, Khoo HH (2006) Impact Assessment of Waste Management Options in Singapore. Journal of Air and Waste Management Association 56, 244-254.

Tanskanen J, Dahlbo H (2001) Life cycle approach to sustainable waste management - A case study on newspaper (LCA waste). Tutkimusraportti - Geologian Tutkimuskeskus 154, 84-85.

Tanskanen J, Reinikainen A, Melanen M (1998) Waste streams, costs and emissions in municipal solid waste management: a case study from Finland. Waste Management and Research 16, 503-513.

Tarantini M, Loprieno AD, Cucchi E, Frenquellucci F (2009) Life Cycle Assessment of waste management systems in Italian industrial areas: Case study of 1st Macrolotto of Prato. Energy 34, 613-622.

Tebodin UK, Chem Systems, Vogel WIS, PD Consulting (2000) Life Cycle Inventory Development for Waste Management Operations: Incineration. R&D Project Record P1/392/6. Environment Agency, Bristol, UK.

Thorneloe SA, Weitz K, Jambeck J (2007) Application of the US decision support tool for materials and waste management. Waste Management 27, 1006-1020.

Toller S, Kärrman E, Gustafsson JP, Magnusson Y (2007) Environmental assessment of incinerator residue utilisation. Waste Management 29, 2071-2077.

Transport Research Laboratory, AEA Technology (2000) Environment Life Cycle Inventory Development for Waste Management Operations: Waste Transport and Other Vehicle Use. R&D Project Record P1/392/2. Environment Agency, Bristol, UK.

Tukker A (1999a) Life Cycle Assessments for Waste, Part I: Overview, methodology and scoping process: Strategic EIA for the Dutch National Hazardous Waste Management Plan 1997-2007. The International Journal of Life Cycle Assessment 4, 275-281.

Tukker A (1999b) Life Cycle Assessment for Waste, Part II: A comparison of thermal treatment processes for hazardous waste. Strategic EIA for the Dutch national hazardous waste management plan 1997- 2007. The International Journal of Life Cycle Assessment 4, 341-351.

Tukker A (2000) Life cycle assessments for waste, Part III: The case of paint packaging separation and general conclusions: Strategic EIA for the Dutch National Hazardous Waste Management Plan 1997-2007. The International Journal of Life Cycle Assessment 5, 105-112.

Ulukan HZ, Kop Y (2009) Multi-criteria decision making (MCDM) of solid waste collection methods using life cycle assessment (LCA) outputs. Computer and Industrial Engineering 584-589.

van den Berg N, Dutilh C E, Huppes G (1995) Beginning LCA: A guide into environmental Life Cycle Assessment. NOH report 9453 Leiden: Centre of Environmental Science, 52pp.

Vigon B W, Tolle DA, Cornaby BW, Latham HC, Harrison CL, Boguski TL, Hunt RG, Sellers JD (1993) Life-Cycle Assessment: Inventory Guidelines and Principles, EPA:600/R-92:245. Washington, DC: USEPA.

Villanueva A, Wenzel H (2007) Paper waste – recycling, incineration or landfilling? A review of existing life cycle assessments. *Waste Management* 27, 29-46.

Wada Y, Okumoto T, Wada N (2009) Evaluating household waste treatment systems with specific examination of collection and transportation processes. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 11, 82-94.

Wanichpongpan W, Gheewala SH (2007) Life cycle assessment as a decision support tool for landfill gas-to energy projects. *Journal of Cleaner Production* 15, 1819-1826.

Wei B, Wang J, Tahara K, Kobayashi K, Sagisaka M (2009) Life cycle assessment on disposal methods of municipal solid waste in Suzhou. *Zhongguo Renkou Ziyuan Yu Huan Jing/ China Population Resources and Environment* 19, 93-97.

Weitz KA, Barlaz MA, Ranjithan S, Brill ED, Thorneloe SA, Ham R (1999) Life cycle management of municipal solid waste. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 4, 195–201.

Winkler J (2004) Comparative Evaluation of Life Cycle Assessment Models for Solid Waste Management. PhD Thesis. TU Dresden. Dresden, Germany.

Winkler J, Bilitewski B (2007) Comparative evaluation of life cycle assessment models for solid waste management. *Waste Management* 27, 1021-1031.

Wittmaier M, Langer S, Sawilla B (2009) Possibilities and limitations of life cycle assessment (LCA) in the development of waste utilization systems - Applied examples for a region in Northern Germany. *Waste Management* 29, 1732-1738.

Wollny V, Dehoust G, Fritsche UR, Weinem P (2001) Comparison of plastic packaging waste management options: Feedstock recycling versus energy recovery in Germany. *Journal of Industrial Ecology* 5, 49-63.

WS Atkins Consultants Ltd, Berwick Manley Associates, Land Quality Management (2000) Life Cycle Inventory Development for Waste Management Operations: Landfill. R&D Project Record P1/392/3. Environment Agency, Bristol, UK.

Xará S, Almeida MF, Costa C (2014) Life cycle assessment of alternatives for recycling abroad alkaline batteries from Portugal. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 19, 1382-1408. DOI: 10.1007/s11367-014-0746-x

Xará S, Almeida M, Silva M, Costa C (2005) Porto 1990/2000: Evaluation of environmental burdens from MSW management using life cycle assessment. In: Cossu R, Stegmann R (eds) Sardinia. 2005 tenth international waste management and landfill symposium, Cagliari, Italy, October 2005. Proceedings; CISA Environmental Sanitary Engineering Centre, Sardinia (on the CD Rom).

Xará S, Delgado J, Almeida MF, Costa C (2009) Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries. *Waste Management* 29, 2121-31. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.03.010

Xará S, Delgado J, Almeida MF, Costa C (2013) Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries using a MSW landfill leachate. *Journal of Material Cycles* 15, 61-72. DOI: 10.1007/s10163-012-0091-8

Zackrisson M, Avellán L, Orlenius J (2010) Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles – Critical issues. *Journal of Cleaner Production* 18, 1519-1529.

Zhao Y, Wang H, Lu W, Damgaard A, Christensen TH (2009a) Life-cycle assessment of the municipal solid waste management system in Hangzhou, China (EASEWASTE). *Waste Management and Research* 27, 399-406.

Zhao W, der Voet EV, Zhang Y, Huppes G (2009b) Life cycle assessment of municipal solid waste management with regard to greenhouse gas emissions: Case study of Tianjin, China. *Science of Total Environment* 407, 1517-1526.

Zhao W, Van Der Voet E, Huppes G, Zhang Y (2009c) Comparative life cycle assessments of incineration and non-incineration treatments for medical waste. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 14, 114-121.

Zimmermann P (1995) Time-Frames for Landfills in LCA. In: Finnveden G, Huppes G, editors. *Life Cycle Assessment and Treatment of Solid Waste. Proceedings of the International Workshop, Stockholm, Sweden. AFR-Report 98. AFR, Swedish EPA: Stockholm, Sweden:158–63.*

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL DAS PILHAS ALCALINAS DOMÉSTICAS

Resumo

O trabalho apresentado neste capítulo tem como objectivo a identificação dos componentes estruturais de pilhas alcalinas domésticas usadas, formato AA, bem como a quantificação de algumas das suas características: massa; teores de humidade, cinzas, zinco e óxido de zinco no ânodo, manganês no cátodo, hidróxido de potássio nos componentes internos; teor de metais pesados em diversos componentes; e o poder calorífico dos papéis, do cátodo e do ânodo.

Como esperado, o cátodo, o ânodo e a estrutura exterior de aço são os principais contribuintes para a massa média de 23,5 g. O cátodo é também o principal responsável para o poder calorífico das pilhas bem como para o seu teor em metais pesados. Foram detectados baixos níveis de mercúrio para estas pilhas consideradas *mercury-free*. Os teores de zinco e de óxido de zinco no ânodo são muito variáveis. Os resultados obtidos foram comparados com informações sobre pilhas alcalinas obtidas na literatura de 1993 a 1995; é facilmente perceptível uma evolução positiva na sua produção. Os dados do produtor das pilhas estudadas mostram algumas discrepâncias em relação aos resultados deste trabalho laboratorial.

Characterization of spent AA household alkaline batteries

Manuel F. Almeida ^{*}, Susana M. Xará, Julanda Delgado, Carlos A. Costa

*Laboratory of Processes, Environment and Energy Engineering, Engineering Faculty of Porto University,
Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal*

Accepted 7 April 2005
Available online 16 June 2005

Abstract

The aim of this work is identification of the structural components of actual domestic spent alkaline AA batteries, as well as quantification of some of their characteristics. Weight, humidity, ash content, zinc and zinc oxide on anode, manganese on cathode and other metals, potassium hydroxide on the internal components and heating values for papers, anode and cathode were determined in several batteries. As expected, cathode, anode and the steel can container are the main contributors to the 23.5 g average weight of the batteries. Cathode is also the major contributor to the positive heating value of the batteries as well as to the heavy metals content. Mercury was detected in very low levels in these mercury-free batteries. Zinc and zinc oxide amounts in the anodes are highly variable. Results obtained were compared to information on alkaline batteries in the literature from 1993 to 1995; and a positive evolution in their manufacture is readily apparent. Data from the producer of batteries shows some small discrepancies relative to the results of this experimental work.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

A battery is an electrochemical device that converts chemical energy contained in its active materials to electrical energy, providing a convenient source of portable energy with wide use in several consumer electronic products. The basic electrochemical unit, being referred to as a “cell”, consists of an anode (negative electrode), a cathode (positive electrode) and an electrolyte (a liquid solution through which ions move). The electrochemical oxidation–reduction reaction during discharge involves the transfer of electrons from the anode that is oxidized, to the cathode that is reduced.

There are seven major types of household batteries as follows: alkaline zinc–manganese dioxide, zinc–carbon, mercury oxide, silver oxide, zinc–air, lithium and nickel–cadmium. This classification is based on the chemical

nature of the active elements in the anode and cathode (Hurd et al., 1993). Alkaline zinc–manganese dioxide batteries, commonly referred to as alkaline batteries, account for the major market share of household batteries in Portugal and even in the entire world (Hurd et al., 1993). The most popular format is the AA standard, a cylindrical format with a diameter between 13.5 and 14.5 mm, a height between 49.0 and 50.5 mm and a weight of approximately 23 g.

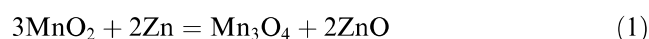
Alkaline batteries use powdered zinc as the negative electrode (anode), manganese dioxide (MnO_2) with graphite as the positive electrode (the cathode), and highly conductive potassium hydroxide (KOH) as the electrolyte (Hurd et al., 1993). These batteries use a form of manganese dioxide known as “battery grade” or electrolytic manganese dioxide (EMD) instead of either chemical MnO_2 or natural ore, because of its higher manganese content, increased reactivity and greater purity. The composition of the typical cathode is reported as containing 79–85% MnO_2 , 7–10% graphite, 7–10% aqueous KOH and 0–1% binding agent. The KOH elec-

^{*} Corresponding author. Tel.: +351 22 5081787; fax: +351 22 5081447.

E-mail address: mfa@fe.up.pt (M.F. Almeida).

trolyte is concentrated in the range of 35–52%, which affords greater conductivity and a reduced hydrogen-gassing rate. Powdered zinc is used for the anode to provide a large surface area for high-rate capability and to distribute solid and liquid phases more homogeneously. The composition of a typical anode includes 55–70% powder zinc and 25–35% aqueous KOH (Linden, 1995). In addition, alkaline batteries may contain metals, plastic and paper components.

On discharge, the manganese dioxide cathode undergoes a reduction to MnOOH, and further, at a lower voltage, MnOOH is discharged to Mn₂O₃. The anode discharge reaction in highly caustic electrolyte produces Zn(OH)₂ that slowly dehydrates to ZnO. Reaction (1) is considered the overall reaction on these cells (Linden, 1995).



In terms of construction, a cylindrical steel can is the container for the cell that also serves as the cathode current collector. The cathode is positioned inside the can in the form of a hollow cylinder in close contact with the can's inner surface. Inside the hollow center of the cathode are placed layers of separating material. Inside of that is the anode, with a metal collector contacting it, and making connection through a plastic seal to the negative terminal of the cell. The cell has top and bottom covers and a plastic jacket (Hurd et al., 1993).

Knowledge of the structure and composition of spent batteries is an important step for evaluating the environmental impact of the alternatives to deal with this type of waste, usually incineration or landfilling, since those characteristics determine the quality, quantity and time-frame for release of emissions. For example, in the case of landfilling, where emissions result from the degradation of the batteries, metals released from the inner parts of them strongly depend on degradation of the outer parts, and not only on the overall composition. Gaseous emissions from incineration not only depend on the overall chemical composition of the batteries but also on the form of the elements whether in elemental state or as compounds.

Data on the characteristics of alkaline batteries produced in the past is found in some references, but there is the risk of not matching the characteristics of present batteries (Linden, 1995; Hurd et al., 1993). Consequently, this study included a structural analysis and established the actual composition of spent AA alkaline batteries, the household batteries widely used in Portugal. This provides an actual source of information for the characterization of this waste stream and better interpretation of the results from the work carried out with the objective of assessing the environmental impact of batteries on landfilling and incineration.

2. Experimental

The laboratory work developed for characterizing the target batteries included the following steps: sampling the spent batteries; identifying the structural components; weighing the separated components; determining the moisture content; determining the ash content; analyzing zinc in the anode as metal as well as zinc oxide; quantifying for carbon in the cathode; analyzing for manganese in the cathode; determining the concentration of heavy metals in the components such as Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Ti, V, Zn, Hg and As; analyzing for potassium hydroxide in the internal components; determining sulfates in the cathode and in the anode; measuring chlorides in the cathode and in the anode; and determining the higher heating value for paper, the anode and the cathode.

The most important aspects of the methodology followed in each determination are presented below.

2.1. Sampling

The spent alkaline batteries made by Duracell®, format AA, with expiration date of March 2003, were obtained in a central collection site in the city of Porto. The batteries were stored at the collection site in a drum with different types of household batteries deposited by residents. Some of the batteries originated from street collection containers distributed throughout the city as well as from collection points located in commercial areas.

2.2. Identification of structural components

To determine the structural components, batteries were opened at the laboratory and components that could be physically separated were located (according to references) and taken apart (Hurd et al., 1993), as shown in Fig. 1. The main base material of the plastic grommet, separators, and plastic sleeve were identified using laboratory tests. Magnetic properties were used to distinguish between ferrous and non-ferrous metals in the components. Visual observation was used to identify materials made out of cardboard.

Laboratory techniques based on solubility properties of polymers in different solvents and Infrared Spectroscopy with direct reading of transmittance on a wavelength range from 400 to 4000 wave lengths were used for the identification of polymer and separators (American Society for Testing and Materials, 1992). Spectra obtained for these materials were compared with spectra from known materials.

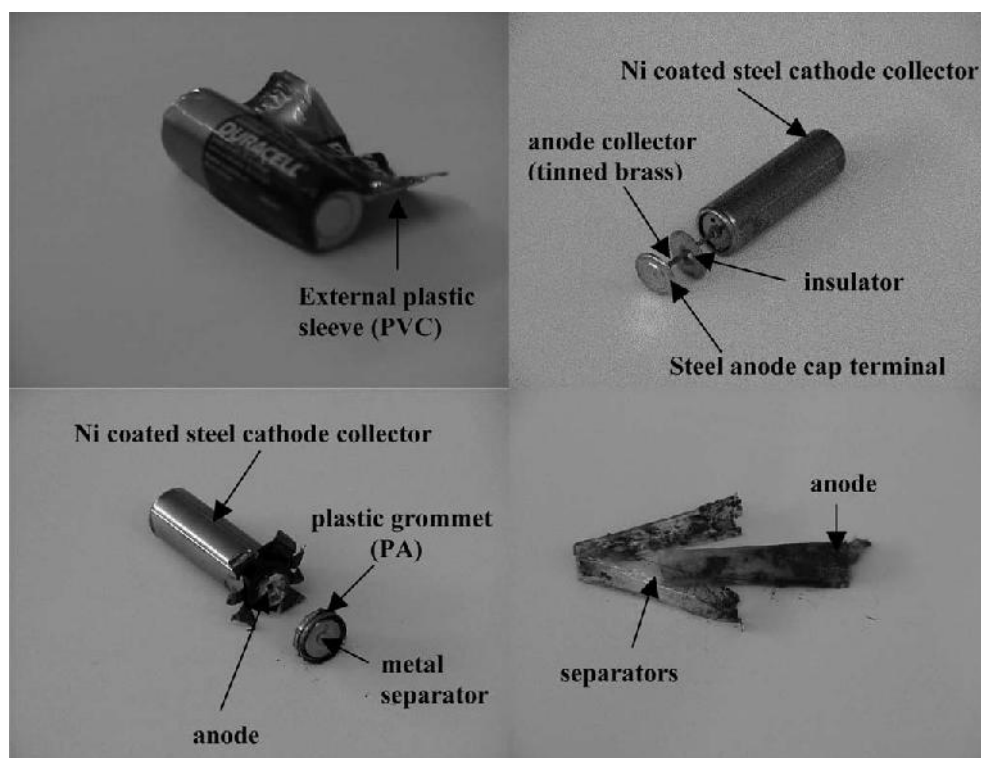


Fig. 1. Separating AA spent alkaline batteries components in laboratory.

2.3. Weight of components

Five of these batteries were dismantled and all of their components (except the anode and the cathode) were slightly washed with distilled water. After washing, the items were dried at 105 °C for 30 min, then cooled to room temperature in the dessicator and weighed. This procedure of drying, cooling and weighing was repeated several times with all of the components. In the case of hygroscopic components, such as the anode and the cathode, the weight considered for a certain battery was the minimum value obtained in all of the drying and cooling cycles. For all of the other components, the weight considered was the average of the two last values whose difference was less than 0.5 mg. This criterion was adopted as the constant weight definition. Table 1 presents the average results obtained for five batteries.

2.4. Moisture content

This parameter was determined for all of the components from two batteries, except for the cathode and the anode, whose determination was based on a sample of ten batteries. The difference in weight before and after drying at 105 °C until a constant weight was reached was taken as the moisture content in the component. The moisture content, expressed as a percentage of the wet weight of each component, was taken as the average value of the corresponding wet and dry weight differ-

ences. In the case of the anode, due to the high scatter of values of moisture contents, the results are presented as the corresponding range.

2.5. Ash content

The ash content was determined in all the components of two batteries, except for the metal components, as well as on the entire cross-cut batteries. The components were dried at 105 °C until constant weight was reached and then ashed at 1000 °C for 1 h. Ash was calculated as the residue weight after cooling.

2.6. Zinc on anode as metal and as zinc oxide

Since zinc is on the anode as metal and as zinc oxide, both these forms were quantified after drying the anode at 105 °C until constant weight was reached. Zinc oxide was dissolved by leaching the anode with a stirred Muspratt solution (5 g NH_4Cl , 20 ml NH_4OH conc. and 50 ml distilled water) for 1 h at room temperature. The solution was filtered. Zinc dissolved on the filtered solution was determined by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and counted as zinc oxide. The solids retained on the filter were reacted with a heated solution containing 2 g of CuSO_4 in 50 ml of distilled water for 1 h. The amount of zinc in that solution was also determined by AAS and counted as metallic zinc in the anode. These determinations were made with the anodes from four batteries.

Table 1
Physical characteristics of spent AA alkaline batteries

Components	Base material	Average dry weight ^b (g per battery)	Moisture content ^b (%, dry basis)	Ash content ^b (%, dry basis)	Higher heating value ^b (kJ kg ⁻¹ , dry basis)	Lower heating value (kJ kg ⁻¹ , dry basis)
Anode cap	Steel	0.288 ± 0.003	–	–	–	–
Insulator	Cardboard	0.060 ± 0.002	6.4 ± 0.1	9.3 ± 0.5	23.8 × 10 ³ ± 0.4 × 10 ³	22,675
Plastic grommet	Polyamide (PA)	0.215 ± 0.005	1.4 ± 0.2	1.0 ± 0.3	35 × 10 ³ ± 2 × 10 ³	33,041
Metal separator	Steel	0.377 ± 0.005	–	–	–	–
Anode collector	Tin-plated brass	0.438 ± 0.004	–	–	–	–
Anode	Zn + ZnO + KOH	3.86 ± 0.05	1.8–28.7	99 ± 1	6.1 × 10 ³ ± 0.7 × 10 ³	6142
Separator	Paper	0.107 ± 0.009	5 ± 1	2.4 ± 0.2	26 × 10 ³ ± 2 × 10 ³	25,008
	Cellophane	0.045 ± 0.003	10 ± 1	5.26 ± 0.06	22.09 × 10 ³ ± 0.7 × 10 ³	20,857
Cathode	MnO ₂ + C + KOH	11.9 ± 0.9	8 ± 2	88.3 ± 0.4	6.8 × 10 ³ ± 0.8 × 10 ³	6799
Cathode collector	Steel	4.01 ± 0.05	–	–	–	–
Plastic sleeve	Polyvinylchloride (PVC)	0.23 ± 0.01	1.7 ± 0.2	5.28 ± 0.08	20.4 × 10 ³ ± 0.9 × 10 ³	19,455
Entire batteries	–	23.5 ^a ± 0.4	–	98.1 ± 0.2	–	–

–, not determined.

^a As collected.

^b 95% confidence interval.

2.7. Carbon in the cathode

The cathode was ground, then washed with hot distilled water and neutralized with concentrated HCl for the removal of KOH. The residue was dried at 105 °C until constant weight was reached, then combusted at 1000 °C for 30 min in a tubular oven with an oxygen flow of 0.42 L min⁻¹. Carbon dioxide released during combustion was absorbed in 50 ml of a 50% (w/v) KOH solution. The weight difference of the solution before and after bubbling the off-gases of combustion was taken as the CO₂ produced; therefore, it was used to estimate the carbon content of the cathode. This determination was repeated with cathodes from five batteries.

2.8. Manganese in cathode

The cathode was digested with an aqueous solution of HCl (1:1) and H₂SO₄ (conc.), followed by manganese reduction to Mn²⁺ with Na₂SO₃ and its determination by potentiometric titration with permanganate in a neutral pyrophosphate solution according to a standard method (Bassett et al., 1981). This determination was made on three batteries.

2.9. Concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Tl, V, Zn, Hg and As in components

The heavy metals analyzed for each component were selected taking into consideration the nature of the component as well as the information obtained in the literature. The methods of digestion were adapted to the components according to the target metals and its base material (United States Environmental Protection Agency, 1982, Method 3050B and Method 3052). For mercury determination, the samples were digested with a sulfuric–nitric acid mixture in a water bath at 60 °C according to a method of the English Department of the Environment. For the determination of silicium in the cathode steel collector, all sample dissolution was guaranteed. After digestion, all metals were quantified in the solution by AAS using the technique and the method proposed by standard methods (United States Environmental Protection Agency, 1982), excepting for manganese in the cathode. Manganese in the cathode was determined as previously described. Table 3 shows the digestion methods and AAS techniques used for each component and metal. Metals were determined in the components obtained from a sample of batteries, as follows:

Table 2
Chemical composition of cathode, anode and KOH content of internal components

Components	C ^a (g C per 100 g of dry cathode)	Mn ^a (g Mn per 100 g of dry cathode)	Metallic Zn (g Zn per 100 g of dry anode)	Zn as ZnO (g Zn per 100 g of dry anode)	KOH ^a (g per battery)	Sulfates ^a (%, dry basis)	Chlorides ^a (%, dry basis)
Cathode	6 ± 1	45 ± 4	–	–	–	0.37 ± 0.04	0.0010 ± 0.0003
Anode	–	–	0.71–62.9	1.5–35.8	–	0.010 ± 0.002	0.007 ± 0.002
Cathode + anode + separators	–	–	–	–	0.9 ± 0.2	–	–

–, Not determined.

^a 95% confidence interval.

Table 3
Digestion methods and AAS techniques used for each component

Components	Metals quantified	AAS technique	Digestion method
Anode and cathode	Sb, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Tl, V, Zn and Mn on anode	Direct aspiration (Methods 7040, 7130, 7190, 7200, 7210, 7420, 7520, 7840, 7910, 7950, 7460, respectively)	Digestion with nitric acid and hydrogen peroxide solution at 95 °C (Method 3050B)
	As Hg	Gaseous hydride (Method 7061A) Cold vapor technique (Method 7470A)	Digestion in a solution of sulfuric and nitric acids at 60 °C Oxidation with permanganate
Plastic sleeve	Sb, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl, V, Zn	Direct aspiration (Method 7040, 7130, 7190, 7200, 7210, 7420, 7460, 7520, 7840, 7910, 7950, respectively)	High pressure oxidation with hydrogen peroxide solution (Method 3052)
	As	Gaseous hydride (Method 7061A)	Calcination of residue at 500 °C Digestion of ash and solution from oxidation with concentrated nitric acid
Other components	Sb, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl, V, Zn	Direct aspiration (Method 7040, 7130, 7190, 7200, 7210, 7420, 7460, 7520, 7840, 7910, 7950, respectively)	Digestion with nitric acid and hydrogen peroxide solution at 95 °C (Method 3050B)
	As Si (only on cathode collector)	Gaseous hydride (Method 7061A) Direct aspiration	Internal method (Almeida and Pinho, 2001)

- cathode, a sample of three batteries was used for all metals, except for mercury and silicon where a sample of four batteries was used;
- anode, same as the cathode except for silicon that was not quantified;
- other components, a sample of four batteries was used for all metals although mercury and silicon were not quantified.

Table 4 shows the limits of the ranges found.

2.10. Potassium hydroxide in the internal components

The anode, the cathode, and the paper and cellophane separators were ground and dried at 105 °C until constant weight was reached. Potassium hydroxide in each of these components was removed by washing them with hot distilled water. Potassium in the solutions was determined using a gravimetric standard method that comprises the precipitation of K in the form of sodium and dipotassium hexanitrocobaltate (III), by adding a sodium hexanitrocobaltate (III) solution in nitric acid (Bassett et al., 1981). The precipitate was dried at 105 °C for 2 h and then weighed. This determination was made with components from two batteries.

2.11. Sulfates in the anode and in the cathode

The anode and the cathode were washed separately with hot distilled water. Sulfates were determined in the wash water using a gravimetric method (American Public Health Association, 1992). This determination was performed for five batteries.

2.12. Chlorides in the anode and in the cathode

The anode and the cathode were washed separately with hot distilled water. Chlorides were determined in the wash water using the Volhard method (Bassett et al., 1981). This determination was conducted for five batteries.

2.13. Higher and lower heating value determination

The heating value (Moran and Tsatsaronis, 2000) of a residue is an important parameter for the analysis of its behavior during an incineration process.

The higher heating value of all battery components, except the metallic ones, was determined using a Parr oxygen bomb calorimeter where a known amount of sample is ignited in an enclosed atmosphere of pure oxygen by short-circuiting an electric wire (Brunner, 1994).

Table 4
Concentration of heavy metals in battery components (mg g⁻¹ of dry component, except for Hg and As, expressed as µg g⁻¹)

Metals components	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Si	Tl	V	Zn	Total (mg per battery)
Anode cap	4.7	<0.011	0.11	0.96	0.10	–	2.1	14.3	0.16	<DL	–	<DL	<DL	0.009	5.5
Insulator	6.3	0.017	0.12	1.1	0.47	–	2.3	16.4	0.18	<DL	–	<DL	<DL	0.20	
	<DL	<DL	<DL	<0.082	<DL	–	<0.050	<0.11	0.22	<DL	–	<DL	<DL	<0.022	0.065
				0.11			0.092	1.4	0.44					0.40	
Plastic grommet	<DL	<DL	<DL	0.028	<DL	–	<0.013	<0.029	0.079	<DL	–	<DL	<DL	0.051	0.19
				0.035			0.38	0.086	0.096					1.1	
Metal separator	3.7		0.087	2.4	0.072	–	2.2	0.19	0.15	<DL	–	<DL	<DL	0.005	2.1
	7.1	0.012	0.12	2.6	0.14		2.5	0.23	0.17					0.045	
Anode collector	<DL	<DL	<DL	<0.012	589	–	<DL	<0.015	0.046	<DL	–	<DL	<DL	317	428
				0.022	692			0.048	0.069					365	
Anode	<0.033	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.011	<DL	0.042	<DL	–	<DL	<DL	792	3154
	0.11						0.025		0.049					830	
Separator paper	<DL	<DL	<DL	<0.053	<DL	–	0.73	<DL	0.14	<DL	–	<DL	<DL	13.6	2.4
				0.30			2.87		0.63					38.8	
Cellophane	<DL	<DL	<DL	<0.14	<DL	–	0.16	<DL	<0.26	<DL	–	<DL	<DL	13.8	2.0
				0.44			0.57		0.83					58.0	
Cathode	0.065	<DL	0.027	0.007	<DL	<0.11	453 ^a	0.018	<0.011	<DL	–	0.084	<DL	9.0	5487
	0.11		0.029	0.008		0.43		0.030	0.052			0.097		10.1	
Cathode collector	2.8	0.010	0.099	2.0	0.065	–	2.0	13.9	0.087	0.095	<0.096	0.076	<DL	0.034	80
	5.0	0.015	0.12	2.1	0.097		2.3	16.2	0.094	0.12	0.41	0.093		0.075	
Plastic sleeve	<DL	<DL	<DL	<0.050	<0.043	–	<0.030	0.070	<0.10	<DL	–	<DL	<DL	<0.013	0.19
				0.40	0.060		0.10	0.18	0.12					0.47	
Battery total amount (mg per battery)	0.021	0.060	0.84	9.5	281	0.0038	5383	65	1.2	0.44	0.84	1.4	0.0	3418	9163

<DL, below detection limit.

–, not determined.

^a Determined by potentiometric titration.

Each of the components was first ground, dried at 105 °C until constant weight was achieved, and then mixed with benzoic acid to guarantee complete combustion of the mixture. The results obtained were corrected for the use of benzoic acid, according to the equipment instructions, and are expressed on a dry basis.

The lower heating values were calculated using information from the literature (Sundqvist, 1999).

The hydrogen content of each component on a dry basis ($X_{H,dry}$) needed for the calculations, was estimated using the hydrogen content of the combustible (organic) fraction of each component ($X_{H,c}$) and its ash content on a dry basis ($X_{ash,dry}$), as follows:

$$X_{H,dry} = X_{H,c}(1 - X_{ash,dry}), \quad (2)$$

where $X_{H,c}$ means the hydrogen content in the combustible (organic) fraction of the product (kg kg^{-1}) and $X_{ash,dry}$ the ash content in the product (kg kg^{-1} , dry basis).

The value used for the ash of each component was that given in Table 1. The hydrogen content in the combustible fraction of the components was estimated as follows: (i) for both the anode and the cathode it is nil, since they contain only inorganic compounds; (ii) for the cardboard insulator as well as paper and cellophane separators it was based on tabulated values

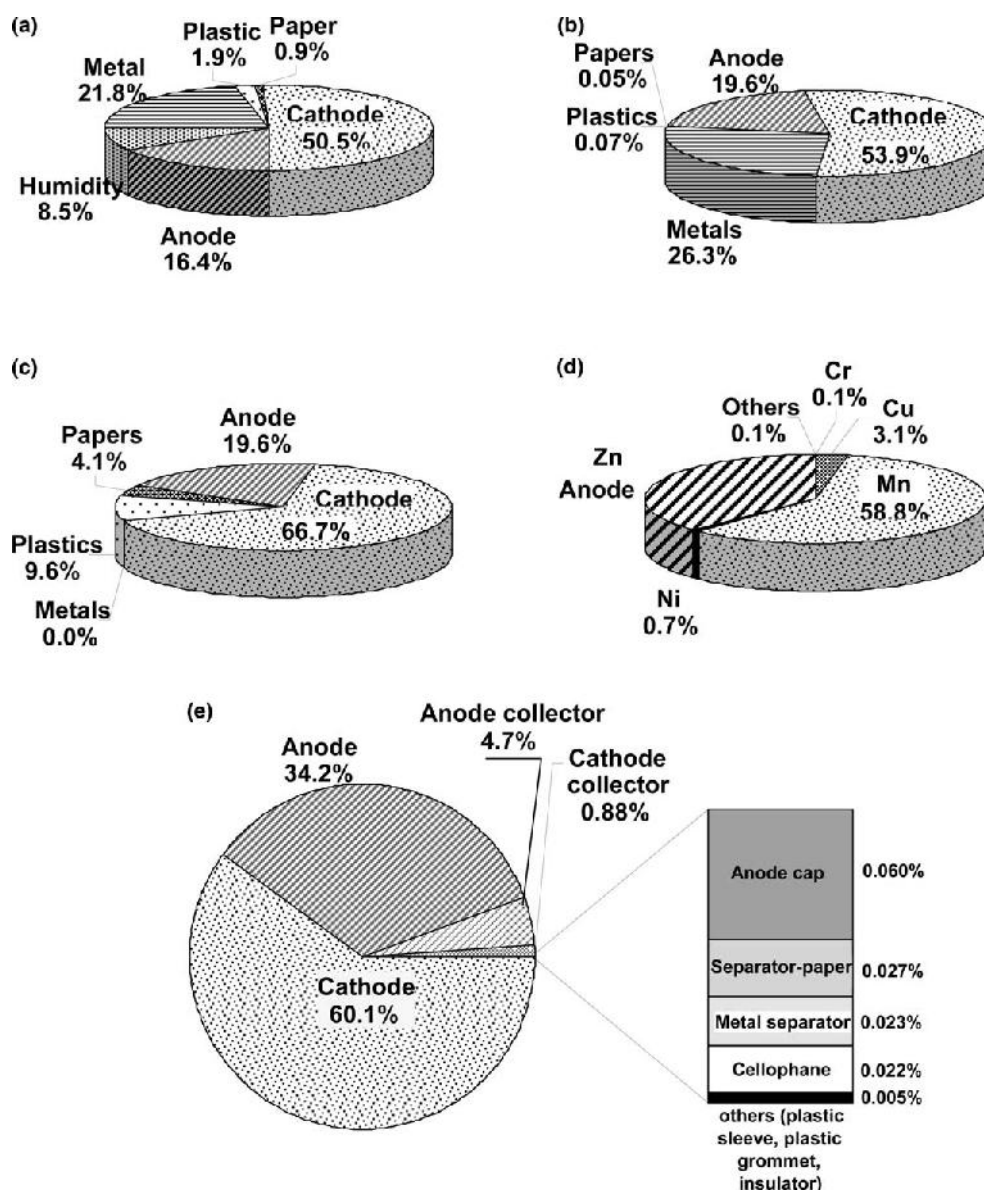


Fig. 2. Characteristics of spent AA alkaline batteries: (a) components and materials; (b) contribution of components to ashes; (c) components contribution to lower heating value; (d) metals content, except iron. Others includes As, Cd, Co, Hg, Pb, Sb, Si, Ti and V; (e) Heavy metals in components.

from the literature derived from the typical data on their ultimate analysis (Tchobanoglous et al., 1993); and (iii) in the case of the plastic components made either with PVC or PA, the hydrogen content in the combustible fraction was determined according to the chemical formulae of these polymers. The hydrogen content in the combustible (organic) fraction of each component, $X_{H,c}$ (kg kg^{-1}), is 0.062 for the insulator, 0.064 for the separator, 0.097 for the plastic grommet and 0.048 for the plastic sleeve.

3. Results and discussion

The average battery weight, calculated using a sample of 14 batteries, was 23.5 g. The components identified and listed in Table 1 with the indication of the base material, its average dry weight and moisture content show that the dry cathode and anode account for 50.5% and 16.4% of the total weight of the battery, respectively. Metal components, plastics and paper represent respectively 21.8%, 1.9% and 0.9% of the weight as depicted in Fig. 2(a). Metal components are comprised of about 91.4% steel and 8.6% tin-plated brass. Plastic components include 48.0% PA and 52.0% PVC; and paper-based components are comprised of, respectively, 28.3% cardboard, 50.5% paper and 21.2% cellophane. Moisture content of the batteries (estimated through the average weight of the batteries as collected and on the average total dry weight of all the components) is around 2 g, which represents 8.5% of the total mass. Also, the moisture content of the anode varies from 1.8% to 28.7% as seen in Table 1.

The total amount of ash from all non-metallic components is 14.3 g per battery. If it is considered that non-powdered metallic components are 100% ash, the total amount of ash is 19.4 g per battery. However, when determined directly on the cross-cut batteries, the total amount of ash is 21.1 g per battery, around 98.1% of its dry weight. These differences reflect the level of materials oxidation that is achieved when batteries are loaded into the furnace either as highly damaged or practically intact; when batteries are practically intact the level of release of the inner parts is more restricted thus increasing the amount of ash. Fig. 2(b) summarizes the individual contribution of each component to the battery ash and assumes 100% ash for the non-powdered metallic components. As shown, the cathode is the main contributor to ash formation with an estimated value of 53.9%, followed by the metallic components with 26.3% and the anode with 19.6% of the total.

Zinc metal in the anode varies from 0.71% to 62.9% and ZnO from 1.5% to 35.8% of the total dry mass, showing an enormous variability. The distribution of zinc between metal and zinc oxide depends on the bat-

tery manufacturer, but also on its usage conditions, namely the discharge rate which may vary widely.

Carbon is 6.0% of the cathode's dry mass. Since manganese in the cathode of new batteries is present as MnO_2 , the 45.3% Mn value indicated in Table 2 corresponds to an initial amount of 71.7% MnO_2 .

Potassium hydroxide in the anode, the cathode and the separators accounts for 4.3% of the total mass of the battery on a dry basis which corresponds to the 0.92 g as shown in Table 2. Sulfates and chlorides are also present in the anode and in the cathode in the approximate amounts of 43 and 0.4 mg for sulfates and 0.12 and 0.27 mg for chlorides, respectively.

The higher heating values of non-metal components presented in Table 1 show plastic grommet and paper materials as the components with the highest heating values in AA batteries. Fig. 2(c) presents the contribution of each component to the total lower heating value of the battery estimated as explained before. According to these results, the cathode is the main contributor to the energy released by batteries on combustion and it accounts for 66.7% of the total heat generated in the process. The anode is the second contributor to the exothermic behavior of the batteries. This effect is due to the highly exothermic oxidation reaction of $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}$ that amounts to about 5335 J g^{-1} of zinc (Perry and Green, 1997).

Fig. 2(d) shows the main metals in batteries expressed as a percentage of the mass of all metals determined. These percentages were calculated using the average values of the determinations carried out and are shown in Table 4. Manganese and zinc account for 58.8% and 37.3% of the metals present in batteries, respectively. Copper, nickel and chromium have still reasonable percentages, but all other metals evaluated, i.e., As, Cd, Co, Hg, Pb, Sb, Si, Tl and V, are found in trace amounts.

The contribution of the different components to the overall amount of each one of the heavy metals is presented in Fig. 3. As shown, the cathode collector contributes substantially to the concentration of As, Cd, Co, Cr and Ni, whereas the anode collector is the main contributor to the concentration of Cu, since it is responsible for 99.8% of its total amount. As expected, the cathode and the anode contribute the most manganese and zinc, respectively 99.8% and 92.0% of its total. Cathode and anode collectors contribute 33.1% and 30.5% lead, and 76.4% and 23.6% thallium, respectively, although both total amounts of these metals are very small. Fig. 2(e) shows the contribution of each component to the total amount of heavy metals. The anode and the cathode have the higher contribution with 34.2% and 60.1% of the total, respectively.

These data are compared with data published in the literature (Hurd et al., 1993; Linden, 1995), according to Table 5, for both new and post-consumer batteries. The mass percentage of the anode in actual batteries

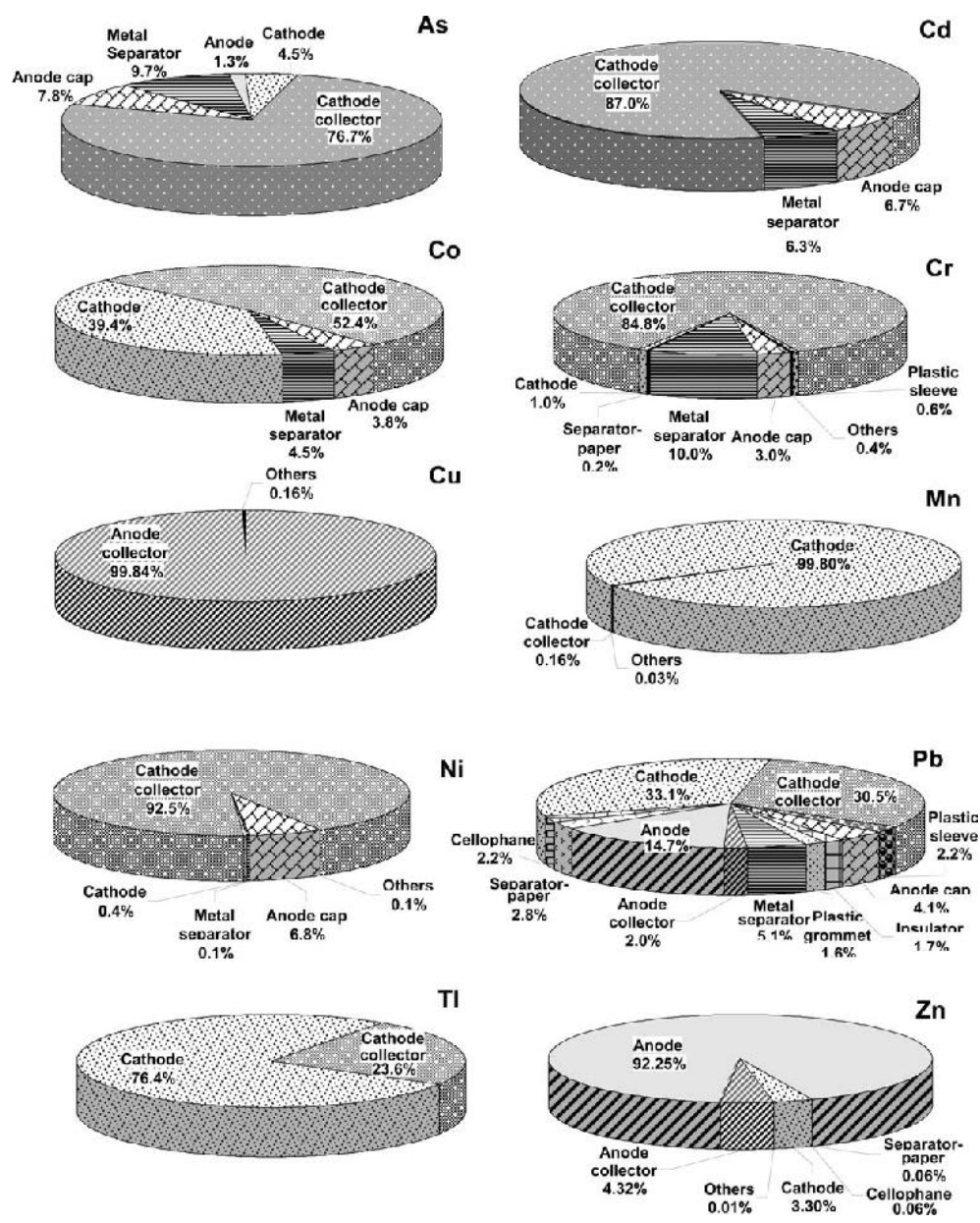


Fig. 3. Contribution of components for the AA spent alkaline batteries content in some metals.

shown in the 4th column was obtained by subtraction due to the variability found in the determinations for moisture content.

The present data is closer to that given for past post-consumer batteries than for new batteries. The only exceptions are metal and anode contents whose values are closer to those given for past new batteries. For post-consumer batteries, almost all of the components' values differ significantly from our data. The cathode and the anode have higher relative mass in actual batteries in contrast with the other secondary components that contain and support those active elements. Only the anode collector has a similar percentage. Therefore, we can conclude that a great change took place in the composi-

tion of these batteries over the years. The values reported in 1993 for the percentage of metals differ greatly for new and post-consumer batteries. These are smaller for Cu, Mn and Zn and higher for Fe and Hg in post-consumer batteries. Compared to our data, the actual percentages of heavy metals are significantly smaller with special emphasis on mercury, as expected. The percentages of Cu, Mn and Zn in actual post-consumer batteries are close to those given in 1993 for new batteries.

The typical composition of the cathode in 1995 (Linden, 1995) was 79–85% MnO_2 , 7–10% graphite, 7–10% KOH (aqueous 35–52%) and 0–1% of optional binding agent, indicating for MnO_2 and C values

Table 5

Comparison of the results of this work with data from the literature (Hurd et al., 1993; Linden, 1995)

Material/component (%)	Data from the literature		Present work
	New	Post-consumer	Post-consumer
Plastic	4.09	3.29	1.94
Metal	28.74	37.27	19.9
Paper	5.02	4.6	0.96
Brass (anode collector)	1.96	1.99	1.86
Cathode	37.61	39.23	54.66
Anode	22.58	13.62	20.69 ^a
Element (%)			
As	0.0002	0.0005	0.000089
Cd			0.00026
Co			0.0036
Cr	0.098	0.1335	0.040
Cu	1.38	0.0071	1.2
Fe	16.92	32.73	
Hg	0.012	0.483	0.000016
In	<0.0009	<0.0009	
K	4.17	2.56	2.73 ^b
Mn	22.82	2.88	22.9
Ni	0.3695	0.4323	0.28
Pb	0.0085	0.004	0.0051
Sb			0.0019
Si			0.0036
Sn	<0.0011	0.0171	
Tl			0.0060
V			<LD
Zn	17.25	9.69	14.5

^a Obtained by balance.^b In anode, cathode and separators.

higher than those now obtained. The presence of sulfates, Na and Fe, among others, in the manganese dioxide used in alkaline batteries was also comparable to the sulfates content above the value now obtained. For the anode, the 1995 composition was 55–70% zinc powder, 25–35% KOH (aqueous 35–52%), 0.4–2% gelling agent, 0–2% ZnO, 0–0.05% inhibitor and 0–4% mercury. Some impurities, namely Cd, Fe, Ag and Cu, were listed for zinc powder. Compared to the actual composition, the zinc content is substantially higher and purer, since it is around 81% of the anode with no traces of cadmium and copper. Mercury in the actual mercury-free batteries is also at non-detectable levels in the anode.

More recent data about the composition of alkaline batteries (Watson, 1999) also show some discrepancies with our data. There is a significant difference of about 52% in the tin-plated brass; we obtained 0.44 g compared to 0.29 g/battery from the producer data. Other differences observed in structural components include nickel, KOH, steel can, carbon in the cathode and PVC whose values are 45.8%, 27.0%, 18.4%, 17.9%, respectively, lower than those reported. Producer data does not refer to the PA base material of the plastic grommet or to the Pb, Cd and Hg, which were detected at low levels of 1.2, 0.06 and

0.004 mg/battery in this work. Other metals, such as Cu and Cr were not referred to by the reported data. Zinc and manganese are only 8.6% less and 3.0% more than the values reported by the producer. Most of these differences may be attributed to the natural variability in methodologies for sampling and chemical analyses. Some other discrepancies could be related to manufacturer improvements with respect to both environmental and technical performance. For example, as one of the manufacturing tendencies is lightweighting batteries, it is not unusual that a 19.5% lower weight was found for the steel can in the more recent batteries used in this work.

Despite all of this progress, the data confirms that spent batteries are a highly alkaline waste with several metals in metallic form as well as in metal compounds. Some of them are expected to be partially released during the disposal or treatment option used for this waste stream, usually either landfilling or incineration.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support from Fundação para a Ciência e a Tecnologia, under the research project POCTI/1999/CTA/35616.

References

- Almeida, M., Pinho, S., 2001. Digestão sob pressão de resíduos sólidos e líquidos. Método interno. LEPAE-FEUP, Porto, Portugal.
- American Public Health Association, 1992. American Water Works Association & Water Environmental Federation, Gravimetric Method with Ignition of Residue. 4500 – SO_4^{2-}C . Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. Washington, DC.
- American Society for Testing and Materials, 1992. Standard Practice for Dissolving Polymer Materials. ASTM D5226-92, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.
- Bassett, J., Denny, R., Jeffery G., Mendham, J., 1981. VOGEL. Análise inorgânica quantitativa, pp. 256, 350. Editora Guanabara, S.A., Rio de Janeiro.
- Brunner, C., 1994. Hazardous Waste Incineration. McGraw-Hill Inc., New York, pp. 311.
- English Department of the Environment. Booklet Method D. Mercury in soils, sediments and related materials by flameless atomic absorption spectrophotometry – Tentative method.
- Hurd, J.D., Muchnick, D.M., Schedler, M.F., Mele, T., 1993. Recycling of Consumer Dry Cell Batteries. Noyes Data Corporation, New Jersey.
- Linden, D., 1995. Handbook of Batteries. Chapter 10. Alkaline-manganese Dioxide Cells, second ed. McGraw-Hill Inc., New York.
- Moran, M.J., Tsatsaronis, G., 2000. Engineering thermodynamics. 1.4 Combustion. In: Kreith, Frank (Ed.), The CRC Handbook of Thermal Engineering. CRC Press LLC, Boca Raton, pp. 62–63.
- Watson, Neil, 1999. Personal Communication on Batteries Composition. DURACELL®, Global Business Management Group, England.
- Perry, R.H., Green, D., 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Section 2. Physical and Chemical Data, Heats and Free Energies of Formation, seventh ed. McGraw-Hill Inc., New York, pp. 194.
- Sundqvist, J.O., 1999. Life cycles assessments and solid waste – Guidelines for solid waste treatment and disposal in LCA. AFR-Report 279, Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S.A., 1993. Integrated Solid Waste Management. Engineering Principles and Management Issues. McGraw-Hill International Editions, pp. 80.
- United States Environmental Protection Agency, 1982. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/chemical Methods SW846, second edn. Method 7000A – Atomic Absorption Methods Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.

CAPÍTULO 3

ESTUDO LABORATORIAL DE ALGUMAS EMISSÕES RESULTANTES DA QUEIMA DAS PILHAS

Resumo

A avaliação quantitativa de emissões provenientes da incineração é essencial quando estudos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) consideram este processo como uma solução de fim de vida para alguns resíduos. Assim, o objectivo deste trabalho é quantificar as principais emissões gasosas produzidas quando pilhas alcalinas usadas são incineradas. Com este objectivo, as pilhas foram mantidas durante 1 hora a 1273 K num tubo de aço refractário mantido num forno eléctrico horizontal com controlo de temperatura. Numa das extremidades desse tubo a entrada de um fluxo de ar constante assegura a presença de oxigénio e conduz as emissões gasosas a um sistema de filtro seguido por um conjunto de dois borbulhadores contendo uma solução aquosa de 10% (v/v) de ácido nítrico. Após cada conjunto de ensaios os teores de enxofre, cloretos e metais (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e Zn) foram analisados tanto nas soluções obtidas na lavagem do tubo de aço como nos borbulhadores. O enxofre, cloretos e metais foram quantificados por gravimetria de sulfato de bário, método de Volhard e espectrometria de absorção atómica, respectivamente.

As emissões de zinco, o metal mais emitido, representam cerca de 6,5% do teor de zinco das pilhas. As emissões de manganês (cujo óxido é o principal componente do cátodo) e de ferro (do colector catódico) são insignificantes quando comparadas com a sua quantidade nas pilhas alcalinas AA. O mercúrio é o metal das pilhas com mais elevada volatilidade e foi captado mesmo no segundo borbulhador. A quantidade de cloretos captada corresponde a cerca de 36% do cloro existente no invólucro de PVC das pilhas. Uma parte considerável do HCl formado na incineração do invólucro de PVC é neutralizada com KOH, óxidos de zinco e de manganês e, por isso, não é totalmente libertado no gás. Algumas das emissões são previsíveis através de uma análise termodinâmica de dados, a temperaturas na gama de 1200-1300 K tendo em conta a composição das pilhas. Esta análise foi feita para a maioria das reacções possíveis entre os componentes das pilhas, bem como entre eles e a atmosfera envolvente e estão razoavelmente de acordo com os resultados experimentais.

Os resultados obtidos mostram o papel das pilhas alcalinas no processo de limpeza de gases ácidos resultantes da incineração, por reacções de neutralização de alguns dos seus componentes. Portanto, a ACV de pilhas alcalinas usadas, no processo de incineração de resíduos sólidos urbanos, deve considerar esta contribuição.



Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration

Manuel F. Almeida ^{*}, Susana M. Xará, Julanda Delgado, Carlos A. Costa

LEPAE, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Accepted 5 March 2008

Available online 9 June 2008

ABSTRACT

The quantitative evaluation of emissions from incineration is essential when Life Cycle Assessment (LCA) studies consider this process as an end-of-life solution for some wastes. Thus, the objective of this work is to quantify the main gaseous emissions produced when spent AA alkaline batteries are incinerated. With this aim, batteries were kept for 1 h at 1273 K in a refractory steel tube held in a horizontal electric furnace with temperature control. At one end of the refractory steel tube, a constant air flow input assures the presence of oxygen in the atmosphere and guides the gaseous emissions to a filter system followed by a set of two bubbler flasks having an aqueous solution of 10% (v/v) nitric acid. After each set of experiments, sulphur, chlorides and metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn) were analyzed in both the solutions obtained from the steel tube washing and from the bubblers. Sulphur, chlorides and metals were quantified, respectively, using barium sulfate gravimetry, the Volhard method and atomic absorption spectrometry (AAS).

The emissions of zinc, the most emitted metal, represent about 6.5% of the zinc content in the batteries. Emissions of manganese (whose oxide is the main component of the cathode) and iron (from the cathode collector) are negligible when compared with their amount in AA alkaline batteries. Mercury is the metal with higher volatility in the composition of the batteries and was collected even in the second bubbler flask. The amount of chlorides collected corresponds to about 36% of the chlorine in the battery sleeve that is made from PVC. A considerable part of the HCl formed in PVC plastic sleeve incineration is neutralized with KOH, zinc and manganese oxides and, thus, it is not totally released in the gas. Some of the emissions are predictable through a thermodynamic data analysis at temperatures in the range of 1200–1300 K taking into account the composition of the batteries. This analysis was done for most of potential reactions between components in the batteries as well as between them and the surrounding atmosphere and it reasonably agrees the experimental results.

The results obtained show the role of alkaline batteries at the acid gases cleaning process, through the neutralization reactions of some of their components. Therefore, LCA of spent AA alkaline batteries at the municipal solid waste (MSW) incineration process must consider this contribution.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

LCA methodology may be used to support either small domestic spent batteries flow management options or MSW disposal alternatives where batteries are present. High temperature processes, for example, loading spent batteries in iron blast furnaces and MSW incineration, are argued as good practices for managing this type of wastes. The lack of data on this subject and the need to follow a LCA approach is recognized even for the development of new legislation (Labouze and Monier, 2003).

With the objective of assessing the environmental impact resulting from incineration of spent AA alkaline batteries, this process was simulated on a laboratory scale. The tests took place in a

tubular oven where batteries were heated in air and off-gases collected for emissions quantification, thus seeking confident results to fulfill the lack of data on the behavior of batteries in incineration processes. Previously to this work, a chemical and physical characterization of the target batteries was made, in order to provide up-to-date information about this waste stream. These results were presented in a previous paper, and they may help in understanding some of the transformations that occur during the incineration process (Almeida et al., 2006).

The previous results indicated that spent AA alkaline Duracell[®] batteries have an average weight of 23.5 g, of which 8.5% is moisture content. The most meaningful components are a cathode, with MnO₂, graphite and potassium hydroxide, a nickel-plated steel can as cathode collector, and an anode containing zinc, zinc oxide and potassium hydroxide as electrolyte. Other components in the batteries are: one separator and one cap (both in steel), a tin-plated

^{*} Corresponding author. Tel.: +351 22 5081787; fax: +351 22 5081447.
E-mail address: mfa@fe.up.pt (M.F. Almeida).

brass as anode collector, a PVC plastic sleeve, a polyamide grommet, a cardboard insulator, and a paper and a cellophane separator (Almeida et al., 2006).

An incineration plant is operated in such a way that the gas resulting from the process is raised, after the last injection of combustion air, in a controlled and homogeneous fashion and even under the most unfavorable conditions, to a temperature of at least 1123 K (European Parliament and Council, Directive 2000/76/EC, 2000). Thus, the incinerator furnace temperature for MSW is generally above 1150 K, most of the time in the range of 1200–1300 K. When batteries are loaded into such a furnace, they inevitably suffer some deep transformations. One of the most expected changes comes from the 2 g of moisture contained in the batteries that is suddenly transformed into 2500 ml of steam. Consequently, batteries explode, thus exposing the internal components to the furnace oxidant atmosphere, since on average incinerators operate with an overstoichiometric amount of air.

Some of the changes in batteries may be anticipated through the oxidation reactions as shown in Table A.1 (Appendix) and may explain part of the emissions during the MSW incineration process. Other emissions come from the chloridizing reactions between HCl, formed by combustion of PVC sleeve, and some metals and oxides present in the batteries, as seen in Table A.2 (Appendix).

2. Experimental

The laboratory system used to simulate the incineration of batteries is depicted in Fig. 1. It includes an electric furnace, with temperature control, holding a Cr–Ni refractory steel tube of 54 mm internal diameter. At one end of the tube a constant air flow input of 200 N ml min^{−1} assures the presence of oxygen inside and guides the generated emissions to the other end of the tube. There, a filter of 0.7 µm pore size is placed just before the polymeric tube connection for two sequential bubbler flasks. These flasks are filled with 100 ml of 10% (v/v) HNO₃ aqueous solution where bubbling gas is dispersed through sintered ceramic disks. Five experiments of 10 batteries each were performed. Each battery was kept inside the furnace at 1273 K for 1 h. A blank test with no batteries was carried out at the same temperature, holding the refractory steel tube for 10 h. The off-gases were cleaned exactly in the same way through the system and the solutions obtained were analyzed as described below for the tests with batteries.

Prior to loading batteries into the furnace, they were cross-cut into two pieces at the middle lengthwise and placed in an open kaolin container in order to avoid the contact with the internal wall of the refractory steel tube. This procedure also prevents contamination of the internal steel tube walls by the potential projections resulting from any explosion, since steam from moisture can be smoothly released through the two open cross-cut extremities of the battery. Furthermore, using a fixed length container that is pushed always at the same distance through the tube assures that all batteries take the same position inside the furnace.

Each experiment started with heating the furnace up to 1273 K. Once at this temperature, the input air end of the tube was screwed-off and the container with the two cross-cut pieces of the battery was pushed inside the tube to the middle length of the furnace. A few seconds later the top of the tube was screwed-on, the air input turned on and the off-gases start flowing through the collection system, i.e., the filter and the two sequential bubbler flasks. After keeping the battery at 1273 K for 1 h, the furnace was cooled to ambient temperature, the air flow was off and the container with battery carefully removed. The procedure was then repeated for the other batteries of the experiment (total of 10 batteries). At the end of each experiment, the refractory steel tube was taken off and 200 ml of fresh 10% (v/v) HNO₃ aqueous solution was used to methodically wash both its inner walls and the filter. The solution from each bubbler flask was added to 50 ml of fresh 10% (v/v) HNO₃ aqueous solution used to wash the flask and the connection tube. The emissions of each experiment of 10 batteries were thus collected in 3 aqueous solutions of 10% (v/v) HNO₃: (i) 200 ml from washing the inner walls of the refractory steel tube and the filter; (ii) 150 ml obtained by adding 100 ml from the first gas washing flask with 50 ml of solution used to wash the flask and the piece of tube between it and the filter; and (iii) 150 ml obtained with the 100 ml of solution in the second flask and the 50 ml of solution from washing the flask and the piece of tube between flasks. These three solutions with volumes of 200, 150 and 150 ml were named Furn, Fk1 and Fk2, respectively.

The sulfur content in these solutions was determined as sulfate using a gravimetric method (American Public Health Association, 1992). Chlorides were quantified using the Volhard method (Bassett et al., 1981). Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn were quantified by AAS using the direct aspiration method (USEPA, 1982). Hg and As were also quantified by AAS, using, respectively, the cold vapor generation and the hydride generator techniques (USEPA, 1982). The amount of each element was calculated through the respective solution concentration and volume, corrected for the values of the blank test. When the element in the solution was below the detection limit of the method of analysis, its concentration was taken as the mean value of the interval [0–detection limit].

3. Results and discussion

Table 1 shows the values corresponding to the blank test. Despite the furnace tube material being refractory steel with high content in Fe, Cr and Ni, and 0.05% Cu, 0.1% Mn, only negligible amounts of all these metals were found in Furn solution. Most of the values in Table 1 are the average between zero and the detection limit of the respective element, therefore not detected. Table 2 shows emissions per kg of batteries for the five sets of experiments, the respective mean values and ranges. These values were already corrected for those shown in Table 1. Fig. 2 presents the emissions distribution in the experimental off-gas collection system.

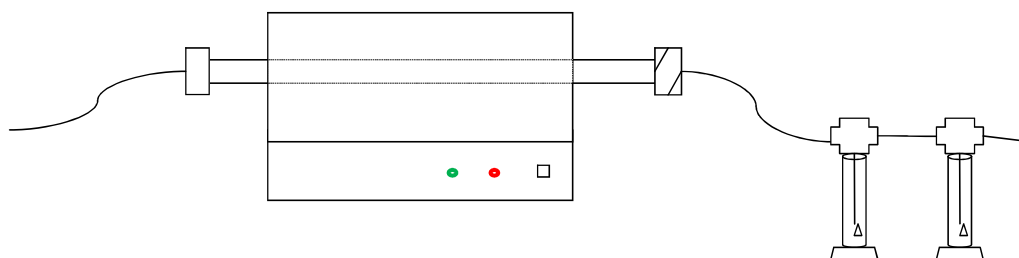


Fig. 1. Laboratorial test set-up to simulate incineration of the alkaline batteries – tubular furnace and bubblers flasks.

Table 1Emissions from blank test performed during 10 h at 1273 K (in mg; As and Hg, in μg)

Emission	Furn	Fk1	Fk2
SO_4^{2-}	0.75	0.75	0.75
Cl	0.68	0.68	0.68
As	1.29	0.03	0.03
Cd	0.00	0.00	0.00
Co	0.01	0.01	0.01
Cr	0.18	0.00	0.00
Cu	0.01	0.00	0.00
Fe	0.50	0.00	0.00
Hg	0.45	0.50	0.26
Mn	0.09	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00
Pb	0.03	0.01	0.01
Sb	0.03	0.03	0.03
Tl	0.02	0.02	0.02
Zn	1.11	0.03	0.01

The italicised values correspond to solutions where the amount determined was below the detection limit of the quantification method used (for computation purpose the concentration considered was half of the detection limit).

Table 2Emissions from alkaline AA Duracell® batteries (mg kg^{-1} of batteries, except As and Hg expressed in $\mu\text{g} \text{ kg}^{-1}$)

Emission	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Mean	Range
SO_4^{2-}	47.9	7.9	39.6	19.1	28.7	28.6	7.9–47.9
Cl	1714	2180	1920	2239	1743	1959	1714–2239
As	N.D.	0.08	0.64	2.12	N.D.	0.57	N.D.–2.12
Cd	0.26	0.19	0.19	0.36	0.30	0.26	0.19–0.36
Co	1.44	0.15	0.20	0.11	0.05	0.39	0.05–1.44
Cr	34	119	299	32	32	103	32–299
Cu	1.63	1.54	5.10	4.21	7.06	3.91	1.54–7.06
Fe	1795	92	96	135	60	436	60–1795
Hg	16.85	23.78	1.47	N.D.	2.55	8.93	N.D.–23.78
Mn	315	21	21	12	37	81	12–315
Ni	8.91	0.45	0.50	0.87	0.43	2.23	0.43–8.91
Pb	16.67	12.46	7.86	24.16	14.99	15.23	7.86–24.16
Sb	0.27	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	0.07	N.D.–0.27
Tl	0.67	0.61	0.47	0.34	0.11	0.44	0.11–0.67
Zn	17082	10440	8794	6130	5387	9567	5387–17082

N.D., not detectable.

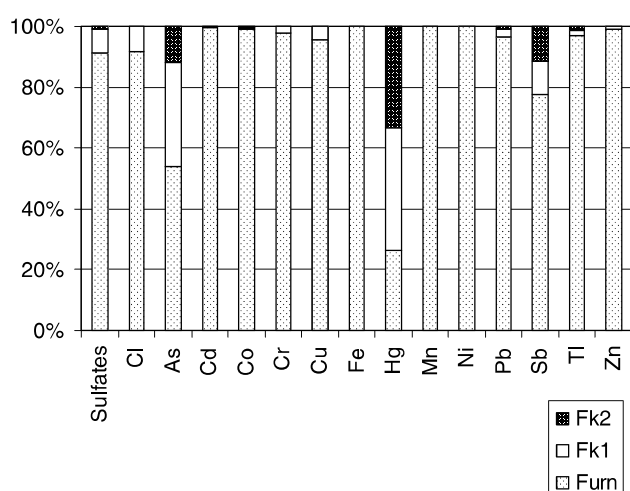


Fig. 2. Distribution of five experiments average emissions in the three washing solutions of the experimental off-gas collecting system, respectively furnace (Furn), first bubbler flask (Fk1) and second bubbler flask (Fk2).

As seen, most of the emissions were collected at the refractory steel tube whose off-gases outlet extremity remained always below 420 K. The significant exception is mercury, most of which is

collected at the first washing flask and a smaller amount at the second flask. This is not unexpected, since this metal boils at 629 K, and has significant vapor pressure at temperatures below 420 K. Hg(II) chloride has still higher volatility than the metal, therefore, once produced through reaction 64 (see in [Appendix](#)) near batteries, it can be transported far away from the 1273 K hot zone along the cleaning system. Mercury emitted and collected corresponds only to about 5.3% of the battery content.

Fig. 2 depicts relatively high emissions for Sb and Tl collected at the two washing flasks. This is because of the assumption that their concentration in the solutions is the middle of range between zero and the respective detection limit. In fact, the total emission is small if compared to the analytical method sensitivity limit. These two elements are present as traces, mainly at the batteries cathode and cathode collector, and have a reasonable vapor pressure at 1200–1300 K either as chlorides, oxides or metals whose formation is demonstrated possible according reactions 22–24 and 58–61 in [Tables A.1 and A.2](#).

Chlorides are important emissions in the combustion of batteries. Most of HCl results from PVC sleeve combustion (see [Eq. \(1\)](#) in [Appendix](#)), and, being a gas at ambient temperature, it should be collected outside of the refractory steel tube. However, experimental results show that most of chlorides condensate at the tube walls and at the filter, that indicating lower volatility than HCl. Therefore, some of these chlorides are not HCl but are volatile salts that result from reaction of HCl with other components in the batteries. Some of the possible chloridizing reactions shown in [Table A.2](#) are those having negative ΔG° , i.e., reactions 30–34, 36–39, 42, 43, 47, 49–53, 56–62, 64, and 65. Reactions 32, 36 and 49 require a reducing atmosphere to occur, which may happen in relatively short periods of time during the laboratory incineration process because of the constant air flow through the steel tube (in an MSW incinerator it may happen for short periods and in limited areas taking into account that in average incinerators operate with an overstoichiometric amount of air). Other reactions, despite $\Delta G^\circ < 0$, are practically unfeasible due to the lack or scarcity of one of the reactants, for example, reaction 42 that requires improbable chromium (VI) oxide as reactant. Possible, but very improbable, are the reactions with $\Delta G^\circ > 0$ unless integrated in an overall chain of reactions with $\Delta G^\circ < 0$. Therefore, the chloridizing reactions that better explain chlorides that condensate at the refractory steel tube walls and at the filter are those involving HCl and the most abundant components in batteries, namely Zn, ZnO, Mn_3O_4 , Fe, KOH and Cu (from tin-plated brass anode collector). However, KCl is the less volatile of those possible resulting chlorides and it has no significant vapor pressure at the temperatures tested. The mean value for the chlorides collected at the off-gas cleaning system is 1.96 g kg^{-1} of batteries, which corresponds to 36.4% of the chlorine present in the PVC sleeve (assuming that PVC contains about 55% Cl). Therefore, most of the HCl generated at the combustion process of the PVC sleeve seems to be neutralized and retained by reactions with components present in the batteries there remaining as metallic chlorides, mainly with KOH of the electrolyte through reaction 65 ([Table A.2](#)).

Zinc is the metal most emitted by burned batteries. Despite the important amount emitted (about 9.6 g per kg of batteries), it represents only about 6.5% of the zinc contained in the batteries. Most of it comes from unspent metallic zinc on the anode that is vaporized at 1179 K, further oxidized according to reaction 1 ([Table A.1](#)). ZnO condensates on the inner walls of the refractory steel tube and some particles may be transported up to the filter, as shown by the respective bar in [Fig. 2](#). However, due to reactions 30 and 31, some of it may be released as zinc chloride, perhaps the small amount of zinc that is found in the first washing flask, since zinc chloride is more volatile than zinc.

Iron was practically all collected at the refractory tube at levels significantly higher than in the blank test. Most probably, values emitted are the result of reactions 33, 34 and 36, between HCl from PVC sleeve combustion and iron from the cathode collector protected by the sleeve, therefore both reactants very close of each other. Outside steel can show high potential of reaction, mostly through reaction 9 (Table A.1), as demonstrated by an experiment carried out where a 42.5% weight increase was observed when this material was held for 1 h at 1273 K in atmospheric air. Although in less favorable conditions, through reactions 33, 34 and 36 (Table A.2), iron at the refractory steel tube may react with HCl released from PVC combustion, too. In this case some of the values found in the Furn solution may not totally correspond to iron emissions from batteries.

Although Fig. 2 shows some traces of nickel collected in the two washing flasks Fk1 and Fk2, these small amounts are a consequence of the computation method that still considers its presence when in concentration below the detection limit in both the solutions. Nevertheless, as seen in Fig. 2, it was found in detectable levels in the refractory tube, contrary to the blank test observations. Perhaps, it is a consequence of reaction 37, between HCl resulting from PVC sleeve combustion and nickel coating from the nickel-plated steel cathode collector. As the refractory steel tube has a very high percentage of Ni, an interaction between it and the HCl from the sleeve combustion could also be considered, in this case generating false emissions from batteries.

Most of the chromium emissions are found at the steel tube at levels significantly higher than at the blank test as indicated by Fig. 2. Furthermore, all the tests with batteries indicate transport of a small amount of chromium to the first washing flask. Therefore, the cause for these emissions must be found in the composition of the batteries. Eqs. (16) and (18) (Table A.1) and the volatility of the respective formed oxides may offer some explanation to that fact. KOH from electrolyte has vapor pressure of about 2.6–8.3 kPa in the range of 1200–1300 K, that makes the released caustic vapor able to contact with chromium bearing components of the batteries and that in the refractory steel tube. Chromium in contact with oxygen is known to be predominantly oxidized to Cr_2O_3 through reaction 15. This chromium sesquioxide may react with KOH through Eq. (27), giving potassium chromate. As this salt is very soluble in water, when the inner wall of the refractory tube is washed, it brings chromium into the washing solution at levels higher than in the blank test. Therefore, it is probable that most of chromium found in the washing steel tube solution results from its reaction with KOH vapor and not from any reaction with chromium bearing components of batteries.

Manganese is almost all collected inside the refractory tube at levels significantly higher than at the blank test. However, these values are insignificant when compared to the manganese content in the batteries. Since both manganese and its oxides do not volatilize appreciably at 1273 K, the probable cause for the values reported as emissions is the manganese chloride resulting from reaction 32, between HCl from sleeve combustion and manganese oxide present in the cathode. Non-perceptible projections from the cathode to the refractory steel tube walls could justify false manganese emissions, too.

On average, lead emissions represent about 1.27% of total lead in the batteries, corresponding to approximately 57.5% of its content on the PVC sleeve. Reaction 50, between the two reagents both present in the PVC plastic sleeve, releases volatile PbCl_2 that may explain its partial transport to the first washing flask.

Copper is the main element on the anode collector practically representing all existing copper in the batteries and shares 8.6% of all metal components on them (Almeida et al., 2006). The amount of copper released is comparatively insignificant and a

small fraction of it is washed out at the first flask. Reactions 43 and 44, between HCl from the PVC sleeve and copper on the anode collector may explain its presence in the off-gases and its origin in the batteries.

Cadmium may be released due to its high volatility as metal as well as a result of reactions 56 and 57. The emissions of cadmium correspond to about 10.2% of the total estimated as present in AA alkaline batteries.

Approximately, 1.1% of cobalt in batteries is released as chlorides, probably due to reactions 52 and 53.

Arsenicum may be released as element, oxide or chloride, according to reactions 21 and 22. These emissions correspond only to 0.05% of the element content found as trace in batteries.

Soluble sulfur present in batteries is reported as sulfates. It was mainly detected at the cathode composition and it only represents about 0.37% of its total weight. Sulfur in other components was not analyzed in the characterization work (Almeida et al., 2006). Thus, the sulfur emissions here computed cannot be compared with its content in the batteries. Anyway, these values are significant, and, probably, may correspond to sulfur released during the cathode coal combustion or some other combustible fraction, for example, paper components. In fact, sulfur originated from sulfates is improbable due to the fact that most of the sulfates are stable and do not decompose significantly at temperatures below 1273 K. Any hypothetical unstable sulfate salt present at either the anode or cathode would be decomposed in SO_3 and its oxide counterpart, and, following, its sulfur stabilized with KOH from impregnated electrolyte through reaction 29, in the form of K_2SO_4 , thus retained at the batteries and not released during the heating cycle.

Due to reactions 29 and 65, as well as others between SO_x , HCl and either manganese oxides or zinc oxides, for example, reactions 31 and 32 (and others not referred to in (Appendix), the components of alkaline batteries must be considered useful reactants for cleaning the acid gases produced at the MSW incinerators. About 80% of the sulfur emitted during the combustion of alkaline batteries is collected as condensate salts in the zones of the off-gas treatment system above 470 K, meaning a high acid neutralizing potential of some of the components in the batteries. This aspect must be taken into account to carry out the life cycle analysis of batteries at the incineration disposal process, since it means that less neutralizing alkaline reagent is needed for the cleaning gas treatment.

4. Conclusions

The incineration of spent alkaline batteries at MSW incinerator plants is not generally considered an appropriate method of disposal for this residue, since it wastes recyclable materials and it is a source of gaseous emissions that must be cleaned by the off-gas treatment systems. Mercury, the most volatile trace element in alkaline batteries, as well as mercury (II) chloride resulting from chloridizing reactions with HCl produced in the combustion of chlorinated materials, like PVC plastics, both increase the gas cleaning difficulties experienced at the MSW incineration plants. Mercury released from batteries will contribute generally with a reduced amount of the metal that must be captured by the incinerator cleaning system.

Although HCl is usually formed when chlorinated materials burn, most of the HCl from the PVC plastic sleeve combustion combines with KOH and metals in the batteries to form salts with lower volatility than HCl. It is expected that about 36% of chlorides resulting from the combustion of alkaline batteries in MSW incinerators are as condensates on the fly ashes collected by the off-gas treatment system; the remaining chlorides, representing more than 60% of chlorine in the PVC plastic sleeve, enter the composi-

tion of bottom ashes in the form of very stable metallic chlorides, for example, KCl.

Zinc is with no doubt the most emitted metal from spent batteries due to vaporization of metal still present in the anode, its oxidation to ZnO and subsequent particles formation. Most of the zinc in the alkaline batteries fed to a MSW incinerator will be found in the bottom ashes, except that in small particles of ZnO that are carried on the gases by a mechanical carrying action. A small portion in the form of zinc chloride obtained by the thermodynamically feasible combinations of HCl with both the metal and ZnO (either in the anode or from anodic zinc vaporization and oxidation) can use the fly ashes as a nucleus for its condensation, therefore it is transportable far way from the furnace. Although the experimental tests indicate 6.5% of Zn in batteries as zinc emissions, this percentage is strongly dependent on the use of batteries, since it influences the relative percentages of zinc metal and zinc oxide in the anode material at the moment of incineration. Furthermore, MSW fed into an incinerator furnace generates HCl from a large spectrum of other chlorinated materials usually present in its composition, namely PVC materials, therefore influence the intensity of chloridizing reactions producing ZnCl_2 and its percentage in the fly ashes.

Manganese, another abundant metal in batteries as oxide, gives no appreciable gaseous emissions and practically all of it will be found in the MSW incinerator bottom ashes as oxide. Traces of manganese chlorides can be found in the fly ashes as a result of the reactions between HCl and manganese oxides present in the cathode of batteries.

Practically, all iron from the outside steel can of the alkaline batteries will be recovered with other iron scrap in the bottom ashes through a magnetic selection procedure typically used in the MSW incinerating plants. However, much of the iron in the steel cans will be strongly oxidized in the burning process originating a less valuable iron scrap. Only a low amount of iron can be chloridized and the respective iron chloride further condensates on the fly ashes.

Fly ashes may also have traces of lead, copper and other less volatile metals in the batteries, mainly due to chloridizing reactions with HCl that form their volatile chlorides; mechanical carrying actions of small ash particles from the burning process of combustible materials containing the metals as impurities, pigments or fillers can add negligible amounts of those metals to the composition of fly ashes.

The presence of chromium in the MSW incinerator fly ashes due to the incineration of batteries is improbable, since it may have found some thermodynamic support only in the oxidizing reactions to the less frequent Cr(VI) and Cr(IV).

KOH from the batteries' electrolyte can be vaporized at the temperatures found at the MSW incinerator furnace operation. Some of it, after condensation, can participate in unwanted reactions with materials of the furnace grate, furnace liner materials and boiler walls, therefore shortening useful life cycle of these components.

Despite this possibility, KOH, as well as zinc metal and in a less amount both zinc and manganese oxides in the anode and cathode have the role of neutralizing agents of HCl and SO_x gases. KOH, too, combines with CO_2 very easily, and thus contributes to decrease greenhouse impact of the incineration process. These positive actions of the alkaline batteries in the incineration process must be balanced with the other effects when one wants to assess advantages and disadvantages of this disposal process, namely through life cycle analysis.

Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support from Fundação para a Ciência e a Tecnologia, under the research project POCTI/1999/CTA/35616.

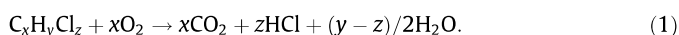
Appendix A

When an alkaline battery is heated at 1200–1300 K under oxidant atmosphere, most of the reactions among its components, as well as between them and the gases, may be anticipated through thermodynamic data (Knacke et al., 1991). The purpose of this appendix is to use some of the thermodynamic information to help to explain emissions of batteries on the experimental tests carried out, as well as at the MSW incineration process.

A.1. PVC

PVC from the batteries sleeve is a chlorinated hydrocarbon with chloride content in the range of 55–60% of dry mass or above. PVC is never used alone, but always mixed with heat stabilizers, lubricants, plasticizers, fillers, and other additives to make processing possible (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002).

Combustion of chlorinated hydrocarbons can be described by Eq. (1) (Vovelle, 2000):



For $y > z$, as in the case of PVC, the thermodynamically preferred combustion chlorinated product is HCl. Combustion of chlorinated compounds may be associated with the formation of potentially toxic byproducts. These byproducts include chlorinated alkenes as well as chlorinated aromatics, chlorinated dioxins and furans (Vovelle, 2000).

A.2. Polyamide

Polyamide, on the plastic grommet of batteries, is a family of polymerized hydrocarbons with methylene groups and carbonyl groups with nitrogen, where C and H content depend on the monomer starting material (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002). Therefore, polyamide combustion will generate CO_2 , H_2O , N_2 and some NO_x , particularly NO, whose amount is strongly dependent on the so-called fuel nitrogen that is nitrogen chemically bound in the fuel. The extent of fuel nitrogen conversion to NO_x is nearly independent of molecular structure, but strongly dependent on the level of nitrogen compounds in the fuel and on the local combustion conditions, i.e., stoichiometry and temperature (Vovelle, 2000). The thermal and prompt mechanisms of NO formation will have a reduced importance in the formation of NO_x in polyamide combustion. From the point of view of NO formation, the level of temperature in MSW incinerator furnace is low, and in the low-pressure flames, NO levels due to prompt formation mechanisms are typically less than 1 ppm (Vovelle, 2000).

A.3. Coal and paper

Graphitic carbon on the cathode, as well as other from cardboard, paper and cellophane, will burn according to reaction 25 (Table A.1). Under reducing conditions carbon dioxide may react with carbon to generate CO following the well-known Boudouard reaction $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ whose ΔG° is about -38.7 and -56.1 kJ, respectively at 1200 and 1300 K (Coudurier and Hopkins, 1985). Despite these values, the rate of this reaction is not very important at these temperatures. Hydrogen in hydrocarbons will burn, producing water as in reaction 26 (Table A.1).

A.4. Zinc

Even at temperatures below its boiling point, zinc vapor pressure is already very important, as may be seen through equation $p_{\text{Zn}} = -6.85/T - 1.255\log T + 9.46$ (Darcy, 1986). So, metallic

Table A.1Oxidation reactions with elements in the alkaline AA Duracell® batteries^a

No.	Reaction	$\Delta G_{1200\text{ K}}^\circ$	$\Delta G_{1300\text{ K}}^\circ$	m.p., K	B.p., K	m.p., K
1	$\text{Zn} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$	–224.8	–204.4	693	1179	2243
2	$2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$	^b	^b	803	Decomp.	1361
3	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$	11.7	4.4	1361	Decomp.	1835
4	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	–167.3	–166.1	1361	Decomp.	1835
5	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	–206.6	–222.6	1361	Decomp.	1835
6	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Mn} + 3\text{CO}_2$	113.4	113.6	1361	Decomp.	2083
7	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightarrow 3\text{Mn} + 4\text{CO}_2$	253.7	253.4	1835	Decomp.	2083
8	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{C} \rightarrow 3\text{Mn} + 4\text{CO}$	96.6	27.2	1835	Decomp.	2083
9	$2\text{Fe} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	–510.5	–485.7	1809	3158	1730
10	$\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2$	–331.7	–311.4	505	2873	1893
11	$\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$	–49.8	–41.6	1358	2842	1364
12	$2\text{Cu} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$	–81.0	–73.8	1358	2842	1517
13	$\text{Ni} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$	–132.2	–123.8	1728	3169	2228
14	$\text{Pb} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO}$	–100.7	–93.5	601	2020	1897
15	$2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$	–825.5	–800.3	2130	2952	2603
16	$\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_3$	–210.8	–203.5	2130	2952	470
17	$\text{Cr} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}$	58.8	48.9	2130	2952	^c
18	$\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}_2$	–117.6	–120.3	2130	2952	^c
19	$\text{Co} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CoO}$	–149.4	–142.5	1768	3200	2103
20	$\text{Cd} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CdO}$	–121.2	–101.6	594	1039	1755
21	$\text{As}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{As}_4\text{O}_6$	–731.1	–682.4	1090 ^d	875	582 ^e
22	$2\text{Sb} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$	–452.6	–412.6	904	1858	1524
23	$4\text{Sb} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_4\text{O}_6$	–770.2	–726.8	904	1858	928
24	$2\text{Tl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}$	–78.7	–78.2	577	1744	852 ^f
25	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	–397.3	–397.5	–	4055	216.4 ^g
26	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	–182.0	–176.4	15.9	20.4	273
27	$4\text{KOH} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	–432.8	–426.4	679	1589	1250
28	$2\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	–72.7	–65.8	2603	–	273
29	$2\text{KOH} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	–333.6	–322.7	679	1589	1173
				679	1589	1342 ^h

^a Melting point (m.p.) and boiling point (b.p.) of reactants in columns 5 and 6; m.p. of main reaction product in column 7.^b Decomposes to Mn_2O_3 at 803 K.^c Vapor in equilibrium with Cr_2O_3 .^d At 4140 kPa.^e B.p. 670 K.^f B.p., 1257 K.^g At 500 kPa; b.p. 194.7.^h Decomposes at 2379 K.

powdered zinc in the anode will be vaporized and carried on as one of the gaseous components in the off-gas stream. However, as zinc is a very reactive element, it combines with oxygen according to reaction 1 (Table A.1) to produce zinc oxide. Since this compound is solid at temperatures below 2248 K (Coudurier and Hopkins, 1985), zinc in the off-gases transforms into fine particles of zinc oxide.

ZnO in the anode stays as such at the experimental furnace refractory steel tube and at the furnace grate of MSW incinerator, in this case incorporating bottom ashes. However, ZnO may also participate in reactions with other components in batteries or in MSW. Reactions 30 and 31 (Table A.2) produce ZnCl_2 that is more volatile than Zn, and, consequently, is carried on the gases. These chloridization reactions with HCl or other chlorides are more probable than chlorination reactions with Cl_2 generated through hydrogen deficient processes of combustion or the known Deacon reaction: $2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ favored by excess of air and low temperatures (Vovelle, 2000). Zinc may participate in other reactions at the incinerator and some of them can contribute to the cleaning gas process.

A.5. KOH

KOH has melting and boiling points, respectively, at 683 and 1600 K (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002). This compound has partial vapor pressure of 2.58 and 8.28 kPa at 1200 and 1300 K, respectively (Knacke et al., 1991). Such pressure is of the same order of magnitude of water vapor at about 295 and 315 K (Sinnot, 1993). Thus, KOH can be evaporated in some exten-

sion reacting with other substances, namely those present in the off-gas flow. Reaction 28 (Table A.1) with CO_2 is foreseen, since carbon dioxide is an abundant component on the combustion process of organic matter and hydrocarbons. Reaction 29 (Table A.1) with sulfur oxide and reaction 65 (Table A.2) with chloridric acid both contribute to fix these pollutants in very stable compounds. Reaction 27 (Table A.1) with chromium sesquioxide is the basis of potassium chromate production, a very soluble specie of Cr(VI).

A.6. Manganese

In the alkaline batteries cathode exist simultaneously the main initial manganese oxide MnO_2 as well as Mn_3O_4 , as a result of manganese dioxide transformation through the electrochemical reaction to produce electricity. The first oxide is stable until 770 K, Mn_2O_3 up to 1250 K and Mn_3O_4 until 1900 K (Atimtay and Harrison, 1998). So, on heating batteries, the natural tendency is MnO_2 to be changed into Mn_2O_3 , at 770 K, according to reaction 2 (Table A.1) and, following, into Mn_3O_4 , above 1250 K, according to reaction 3 (Table A.1). The graphite present in the cathode may increase the rate of such transformations both as C and as CO. In the first case, a close contact between the two solid reagents must be achieved in order to make possible the reduction reaction; in the second reaction, since CO is a gas, the contact between it and manganese oxide has better conditions to occur. Thus, reactions 4, 5, 6, 7 and 8 (Table A.1) can be considered for manganese oxides in the cathode. Therefore, almost all the manganese is on the cathode as Mn_3O_4 at 1200–1300 K or as other manganese compounds resulting from reactions with components in the MSW or gener-

Table A.2Chloridizing reactions and other reactions with elements in alkaline AA Duracell® batteries^a

No.	Reaction	$\Delta G_{1200\text{ K}}^\circ$	$\Delta G_{1300\text{ K}}^\circ$	m.p., K	B.p., K
30	$\text{Zn} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−249.6	−232.7	591	1004
31	$\text{ZnO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−24.9	−28.3	591	1004
32	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 6\text{HCl} + \text{CO} \rightarrow 3\text{MnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	−158.4	−140.9	924	1509
33	$\text{Fe} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−183.6	−169.0	950	1293
34	$\text{Fe} + 3\text{HCl} + 3/4\text{O}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	−196.5	−183.5	577	604
35	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	117.4	118.7	577	604
36	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl} + \text{CO} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	−35.8	−22.7	950	1293
37	$\text{Ni} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−106.5	−99.0	1304 ^b	1228
38	$\text{NiO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	25.7	24.8	1304 ^b	1228
39	$\text{Cr} + 3\text{HCl} + 3/4\text{O}_2 \rightarrow \text{CrCl}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	−244.2	−230.1	1088	1279
40	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	337.0	340.0	1088	1279
41	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl} + \text{CO} \rightarrow 2\text{CrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	185.1	195.2	1088	1576
42	$\text{CrO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−159.4	−147.8	^c	390
43	$\text{Cu} + \text{HCl} + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	−3.2	−8.0	709	1482
44	$\text{Cu} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	—	683 ^d	—
45	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$	74.5	57.9	709	1482
46	$\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	—	683 ^d	—
47	$\text{Sn} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−198.0	−191.9	520	885
48	$\text{SnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	70.2	77.5	240	382
49	$\text{SnO}_2 + 2\text{HCl} + \text{CO} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−45.4	−51.1	520	885
50	$\text{PbO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−78.3	−77.5	774	1223
51	$\text{Pb} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−179.1	−170.9	774	1223
52	$\text{Co} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−141.3	−127.2	994	1354
53	$\text{Co} + 3\text{HCl} + 3/4\text{O}_2 \rightarrow \text{CoCl}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	−93.3	−79.7	^e	—
54	$\text{CoO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	8.2	15.3	994	1354
55	$\text{CoO} + 3\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CoCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	371.9	397.0	^e	—
56	$\text{Cd} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−683.0	−688.1	842	1236
57	$\text{CdO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−65.3	−65.7	842	1236
58	$\text{Tl} + \text{HCl} + 1/4\text{O}_2 \rightarrow \text{TlCl} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	−73.0	−69.2	704	1083
59	$\text{Tl}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{TlCl} + \text{H}_2\text{O}$	−202.5	−207.8	704	1083
60	$\text{Sb} + 3\text{HCl} + 3/4\text{O}_2 \rightarrow \text{SbCl}_3 + 3/2\text{H}_2\text{O}$	−902.5	−932.0	346	496
61	$\text{Sb}_4\text{O}_6 + 12\text{HCl} \rightarrow 4\text{SbCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	−125.6	−102.7	346	496
62	$\text{As}_4 + 12\text{HCl} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{AsCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	−652.7	−580.0	263	403
63	$\text{As}_4\text{O}_6 + 12\text{HCl} \rightarrow 4\text{AsCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	78.4	102.4	263	403
64	$\text{Hg} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	−61.6	−45.1	550	576
65	$\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	−146.4	−145.3	1045	1714

^a Melting point and boiling point of main product at columns 5 and 6.^b Decomposes.^c Known as gas.^d Decomposes into CuCl + Cl₂.^e Known as gas.

ated at the batteries themselves. One of them is reaction 32 (Table A.2), which generates MnCl₂, with a vapor pressure of 4.35 kPa at 1200 K.

A.7. Iron

Steel components, most of it iron, are oxidized through reaction 9 (Table A.1). An experiment with a steel can heated at 1273 K for 1 h gave a mass increase of 42.5%, meaning a high rate of the oxidation process. Iron sesquioxide cannot be chloridized in oxidant atmospheres as indicated by reaction 35 (Table A.2). On the contrary, in a reducing atmosphere, the production of FeCl₂ is possible, as reaction 36 (Table A.2) indicates. The direct chloridization of iron is possible both to produce FeCl₂ and FeCl₃, although this last is favored due to the higher volatility of the iron compound formed, as seen in reactions 33 and 34 (Table A.2).

A.8. Copper and tin

Yellow brass is a well-known copper alloy with about 60% Cu that melts around 1198 K. Tin on the surface of the tin-plated brass anode collector melts at 505 K and tin is a traditional alloying element in copper alloys, therefore relatively miscible with it. According to reaction 10 (Table A.1), tin not incorporated into brass will be transformed into SnO₂. This oxide cannot be chloridized in ox-

idant atmospheres as demonstrated by reaction 48 (Table A.2). The same does not occur in reducing atmospheres, as shown by reaction 49 (Table A.2), which produces Sn(II) chloride. Direct chloridization of tin is possible in oxidant atmospheres as indicated by reaction 47 (Table A.2). Copper may also be oxidized through reactions 11 and 12 (Table A.1), the second being more feasible than the first, which forms cupric oxide. This oxide decomposes into cuprous oxide at the 1200–1300 K range of temperature. Copper oxides chloridization through reactions 45 and 46 (Table A.2) is not thermodynamically feasible. For the latter, thermodynamic data were not found to calculate the respective ΔG° in the range of 1200–1300 K, since CuCl₂ decomposes into CuCl and Cl₂. Direct chloridization of copper is possible, as demonstrated in reaction 43. Near the surface of the brass, a small part of zinc carrying out some copper will be lost by vaporization and oxidized on the gas or on the surface of melted brass. This fuming phenomenon is well known at non-ferrous foundries.

A.9. Nickel

Nickel metal present in the batteries is oxidized to NiO, according to reaction 13 (Table A.1). This oxide is not chloridizable as shown in reaction 38 (Table A.2). On the contrary, reaction 37 shows that nickel metal can be directly chloridized under oxidant conditions.

A.10. Lead

Lead will be oxidized following reaction 14 (Table A.1), and this oxide may be chloridized through reaction 50 (Table A.2), as well as the lead metal, as shown in reaction 51.

A.11. Chromium

Chromium on the surface of steel components may have the four oxidation possibilities given by reactions 15, 16, 17 and 18 (Table A.1). Cr_2O_3 production is by far the most feasible, followed by CrO_3 and then by CrO_2 . The latter two oxides are gases at 1200 and 1300 K, contrary to the first that melts only at 2603 K. Chloridization of chromium oxides is only possible to produce chromyl chloride, as indicated by reaction 42, since reactions 40 and 41 (Table A.2) are not thermodynamically feasible. Chromium also can be directly chloridized, as seen in reaction 39.

A.12. Cobalt

Cobalt in steels may be oxidized through reaction 19 (Table A.1) and chloridized through reaction 53. Chloridization of the oxide is not feasible either to produce CoCl_2 or CoCl_3 . This latter chloride is not known as a solid compound, but only in the gaseous state.

A.13. Cadmium

Cadmium, known as a normal impurity present in zinc, coming from its primary raw sulfide materials, is also present in the batteries as trace. It may suffer oxidation through reaction 20 (Table A.1). As Cd boiling point is 1039 K, a certain amount of it will be oxidized on the gas flow after vaporization. Cadmium chloride may be produced from both Cd and CdO , as indicated by reactions 56 and 57 (Table A.2).

A.14. Arsenium

As_4O_6 gas can be produced similarly to reaction 21 (Table A.1) from the As_4 , As_3 , As_2 and As species in the gas at 1200 and 1300 K, in which the first is predominant. Chloridization of arsenium may be done directly from the metal, as seen in reaction 62 (Table A.2), since As_4O_6 is more stable than As(III) chloride in oxidant atmospheres.

A.15. Antimonium

Antimonium may be oxidized through reactions 22 and 23 (Table A.1), the second producing a gaseous compound at 1200 and 1300 K. Even Sb_2O_4 has a non-negligible vapor pressure of 0.11 and 1.06 kPa, respectively, at those temperatures. Antimonium may be chloridized both directly as metal and Sb_4O_6 , according to reactions 60 and 61 (Table A.2).

A.16. Thallium

Vapor pressure of thallium is 0.55 and 2.01 kPa at 1200 and 1300 K, respectively. Reaction 24 (Table A.1) with oxygen produces Tl_2O whose boiling point is 1257 K. Thus, thallium may be released into the gases as oxide or metal that is further oxidized. Thallium chloride may be obtained through reactions 58 and 59 (Table A.2).

A.17. Mercury

Mercury is a highly volatile metal whose boiling point is 629 K. Its oxide is unstable and decomposes at temperatures below 1200 K. Mercury (II) chloride is obtainable through reaction 64 (Table A.2), and it is more volatile than the metal form. The Hg_2Cl_2 chloride, whose melting point is 655 K, decomposes into Hg and HgCl_2 , the only stable chloride at higher temperatures. High volatile organic compounds of mercury, such methyl mercury can be formed under reducing conditions.

A.18. Sulfur

Sulfur in oxidant atmospheres may be present as SO_3 , SO_2 , SO and S_2O , the first two being the dominant species. From a thermodynamic point of view, SO_3 is the most favorable sulfur oxide at temperatures below 1073 K. Thus, SO_2 is the predominant oxide in the range of 1200–1300 K. Other species may also exist under reducing conditions, as, for example, CS_2 and COS.

References

- Almeida, M.F., Xará, S.M., Delgado, J., Costa, C.A., 2006. Characterization of spent AA household alkaline batteries. *Waste Management* 26, 466–476.
- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environmental Federation, 1992. *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater. Gravimetric Method with Ignition of Residue*. 4500 – SO_4^{2-} C., Washington, DC, US.
- Atimtay, A.T., Harrison, D.P., 1998. Desulfurization of Hot Coal Gas. NATO ASI Series, Series G: Ecological Sciences, vol. 42. Springer-Verlag.
- Bassett, J., Denny, R., Jeffery G., Mendham, J., 1981. *Análise inorgânica quantitativa (Quantitative Inorganic Analysis)*, Editora Guanabara, S.A., Rio de Janeiro.
- Coudurier, L., Hopkins, D.W., 1985. *Fundamentals of Metallurgical Processes*, second ed. Pergamon Press.
- Darcy, M., 1986. *Métallurgie du Zinc. Techniques de l'Ingénieur*, Paris.
- European Parliament and Council, Directive 2000/76/EC on the incineration of waste, 2000. OJ L 332, p. 91.
- Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K., 1991. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag.
- Labouze, E., Monier, V., 2003. *Impact Assessment on Selected Policy Options for Revision of the Battery Directive*, BIO Intelligence Service.
- Sinnot, R.K., 1993, second ed. *Coulson & Richardson's Chemical Engineering*, vol. 6 Pergamon Press.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002. 6th ed., electronic edition.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1982. *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW846. Method 7000A – Atomic Absorption Methods*, second ed. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC.
- Vovelle, C., 2000. *Pollutants from Combustion. Formation and Impact on Atmospheric Chemistry*. NATO Science Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, vol. 547. Kluwer Academic Publishers.

CAPÍTULO 4

ESTUDO LABORATORIAL DO POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DAS PILHAS

Resumo

Com o objectivo de quantificar o potencial impacto ambiental da deposição em aterro de pilhas alcalinas usadas foram efectuados duas séries de quatro e dois ensaios de lixiviação, respectivamente.

Na **primeira série** os testes foram realizados em colunas cheias com pilhas, quer inteiras quer transversalmente cortadas, utilizando água desionizada ou solução de ácido nítrico como agente de lixiviação. Num primeiro conjunto de ensaios foi seguida a norma NEN 7343, com circulação do lixiviado em circuito aberto, de baixo para cima, ao longo da coluna. Estes ensaios foram alargados a outra etapa de lixiviação onde o lixiviado circula na coluna em circuito fechado. Foram periodicamente retiradas amostras das soluções de lixiviação para determinação de pH, condutividade, densidade, potencial redox, sulfatos, cloretos e metais pesados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e Zn).

Os resultados mostraram que a quantidade total de substâncias lixiviadas em testes com pilhas cortadas foi mais elevada do que com as pilhas inteiras; zinco e sulfatos foram as substâncias mais presentes nas soluções de lixiviação. De um modo geral, a quantidade de substâncias dissolvidas em circuito aberto é mais elevada do que em circuito fechado devido ao efeito de saturação da solução e da ausência de adição de solução fresca.

Os resultados foram comparados com os teores de metais nas pilhas e com os limites legais para a aceitação em aterro (Decisão 2003/33/CE e do Decreto-Lei 152/2002). Nenhum dos metais foi significativamente dissolvido relativamente ao seu teor nas pilhas, excepto Hg. Apesar das diferenças entre o procedimento experimental utilizado e o estabelecido na legislação (mistura, tempo de contacto e granulometria), a comparação dos resultados obtidos com as pilhas cortadas, usando água desionizada, com os limites legais, mostraram que as pilhas estudadas poderiam ser considerados resíduos perigosos.

Na **segunda série** foram realizados dois ensaios de lixiviação, um com pilhas inteiras e outro com pilhas cortadas transversalmente. Em ambos os casos foi seguido o procedimento estabelecido na norma NEN 7343, usando lixiviado de um aterro de resíduos sólidos urbanos (RSU) como solução de extração. Foram recolhidas sete frações correspondentes a uma razão cumulativa de líquido/sólido (L/S) de 0.1 a 10.0. As frações foram caracterizadas em termos de pH, condutividade, potencial redox, densidade, sulfatos, cloretos, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e Zn.

Os resultados mostraram que a influência das pilhas alcalinas na composição do lixiviado varia com a sua integridade física e com a relação L/S, e diversas variações foram observadas ao longo dos testes. O pH e o potencial redox do lixiviado aumenta como resultado do contacto com as pilhas, em particular o pH nos ensaios com as pilhas cortadas. A densidade e a condutividade do lixiviado não se alterou significativamente com as pilhas inteiras, em contraste com o ensaio com as pilhas cortadas.



Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries

Susana M. Xará^{a,*}, Julanda N. Delgado^{b,1}, Manuel F. Almeida^{c,2}, Carlos A. Costa^{c,3}

^a College of Biotechnology, Portuguese Catholic University, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, Portugal

^b Intervir Mais, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, Portugal

^c Laboratory of Processes, Environment and Energy Engineering, Engineering Faculty of Porto University, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, 4200-465 Porto, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Accepted 3 March 2009

Available online 1 April 2009

ABSTRACT

Four different leaching tests were carried out with spent alkaline batteries as an attempt to quantify the environmental potential burdens associated with landfilling. The tests were performed in columns filled up with batteries either entire or cross-cut, using either deionized water or nitric acid solution as leachant. In a first set of tests, the NEN 7343 standard procedure was followed, with leachant circulating in open circuit from bottom to top through columns. These tests were extended to another leaching step where leachant percolated the columns in a closed loop process.

Leachate solutions were periodically sampled and pH, conductivity, density, redox potential, sulphates, chlorides and heavy metals (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn) were determined in the samples.

The results showed that the total amount of substances leached in tests with cross-cut batteries was higher than with entire ones; zinc and sulphates were the substances found the most in the leachate solutions. In general, the amount of substances dissolved in open circuit is higher than in closed loop due to the effect of solution saturation and the absence of fresh solution addition.

Results were compared with metal contents in the batteries and with legal limits for acceptance in landfill (Decision 2003/33/CE and Decree-Law 152/2002). None of the metals were meaningfully dissolved comparatively to its content in the batteries, except Hg. Despite the differences in the experiment procedure used and the one stated in the legislation (mixing, contact time and granulometry), the comparison of results obtained with cross-cut batteries using deionized water with legal limits showed that batteries studied could be considered hazardous waste.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Since its introduction in the early 1960s, the alkaline-manganese dioxide batteries have gained a dominant position in the portable batteries market due to the advantages of the alkaline system. The total weight of portable batteries sold in the East and West Europe in 2003 was about 164,000 tonnes, of which 50,197 and 99,138 were zinc-carbon and alkaline batteries, respectively (30.5% and 60.3% of the total annual sales) (EPBA, 2008).

Several changes have occurred on these batteries since then, the most significant being the gradual reduction of the mercury content in the anode. Considered as a major source of mercury in municipal solid waste (MSW) in the past, alkaline batteries no longer contain deliberately added mercury and the mercury possibly

found on them comes from the impurities of the other components materials. They are therefore called as mercury-free. This trend, which was aided by a substantial improvement in the reliability of cell materials resulting from reduced impurity levels, was driven by worldwide concern over the environmental impact of the materials used in batteries (Linden, 1995).

The disposal of spent batteries became a subject of discussion due to the presence of metals that have been recognized to have negative effects on human health and the environment. Despite recycling having become an important option for spent batteries, they are generally discarded mixed in Municipal Solid Waste (MSW), which is either incinerated or landfilled. In Portugal, between 2004 and 2006, more than 13% of the number of batteries and accumulators existing in the market were collected for recycling (Ecopilhas, 2007), meaning that a significant amount were discarded with MSW. In 2005, about 65% of the mixed waste collected in Portugal were confined in landfills and 20% were incinerated (Instituto do Ambiente, 2006), which means that the main destination of used batteries in Portugal is still the landfill. Environmental impact studies on the disposal of some types of batteries in MSW management systems do not indicate that such

* Corresponding author. Tel.: +351 225 580 192; fax: +351 225 090 351.

E-mail addresses: sxara@esb.ucp.pt (S.M. Xará), jdelgado@intervirmais.pt (J.N. Delgado), mfa@fe.up.pt (M.F. Almeida), ccosta@fe.up.pt (C.A. Costa).

¹ Tel.: +351 225 580 192; fax: +351 225 090 351.

² Tel.: +351 225 081 787; fax: +351 225 081 447.

³ Tel.: +351 225 081 670; fax: +351 225 081 440.

disposal practices pose significant threat to the environment. This is also the case for alkaline batteries (Xará et al., 2001). Some earlier studies concluded that disposal practices such as incineration and landfilling appear to be safe and adequate (Institute for Risk Research, 1992). However, conditions considered in these evaluations do not cover all the variables of the disposal options. Also, the characteristics of the batteries are not the same as in the past. Therefore, accurate information and up to date data about the behavior of all the types of waste, including alkaline batteries, are required to better evaluate the environmental impact of waste management practices.

The knowledge available on the behavior of products or materials in landfills includes information from field studies, experiments simulating landfill environment or specific processes in landfills, such as leaching or degradation, as well as theoretical modeling of landfills.

Karnchanawong and Limpitprakan (2009) evaluated the heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste performing batch leaching test and simulated landfill lysimeter tests. The results showed that the type of battery influenced the heavy metal concentration in the leached solutions. The lysimeter experiment results illustrated that at lower pH levels more metals are leached than at higher pH levels. The increasing amount of batteries disposed in landfills can contribute to the leaching of more metals, specially Mn and Zn, in to the environment. These results indicate that the direct disposal of spent households batteries in to MSW landfill can increase the heavy metals contents in the landfill leachate. Agourakis et al. (2006) studied the leaching potential of alkaline batteries, in a soil column, particularly the behavior of zinc and manganese, using a solution simulating acid rain, during one year. The results showed that the leaching of alkaline batteries cause enrichment of 70 and 11 times the Zn and Mn concentration of the topsoil, respectively. Additionally, leaching of electrolyte (KOH) from batteries increased the soil pH in the contaminated column. Slack et al. (2005) focused his work on the assessment of data concerning the presence of hazardous chemicals in leachates as evidence of the disposal of HHW (Household Hazardous Waste) in municipal landfills. In this work, cadmium, nickel, zinc, copper, lead, chromium and mercury were the heavy metals identified in MSW landfill leachates that could be partially traced back to the batteries in the wastes. Panero et al. (1995) performed a releasing test using an acetic acid solution as the extracting liquid, with several batteries samples. Cadmium and nickel levels present in the leaching solution were below the accepted limits for disposal in landfills (0.02 and 2 mg/l, respectively). An opposite situation occurred for the concentrations of zinc and manganese which were greater than the fixed limits (0.5 and 2 mg/l, respectively). The work presented by IRR (1992) discusses the issues relating to used dry-cell battery disposal practices, their potential impact on the environment, the potential risks to humans and offers recommendations for what is considered as acceptable disposal practices for used household batteries. Risks to the environment from battery disposal by landfilling and incineration are not likely to be significant. Thus, most household batteries may be safely disposed of in municipal landfills or municipal incinerators.

This work aims at quantifying the leaching potential of several inorganic substances on most popular alkaline batteries formats in Portugal through laboratorial leaching experiments in order to be able to predict the possible emission factors of those batteries in a landfill and consequently, the associated emission. The tests were carried out in two steps with different conditions. The objectives were to cover the several conditions batteries can experience in a landfill – they can be on the top layers of waste and be contacted by the leachate first or they can be on the lower layers and when the leachate contacts them it has already contacted other batteries,

therefore it has already dissolved some components from other batteries. In the last case, a situation of quasi-equilibrium is likely to occur.

The results obtained were used to identify the type of landfill where spent batteries can be deposited according to European and Portuguese legislation, respectively Decision 2003/33/CE and Decree-Law 152/2002. These types of waste are classified as inert, non-hazardous and hazardous, also using information related with the characteristics of their leachate.

The determination of emission factors and emissions associated with the disposal of waste in landfills is important for LCA studies on specific products.

2. Experimental

The batteries used in this work were spent alkaline batteries, format AA, from Duracell®, with expire date of March 2003, from a central collection site in the city of Porto where they were stored in a drum with other different types of household batteries. The batteries in the central collection site come from street collection containers spread all over the city, from collection points located on commercial areas and are also delivered directly there by inhabitants. The target batteries have been characterized using both information from literature and laboratorial tests (Almeida et al., 2006), namely concerning average weight, moisture content, ash content, zinc and zinc oxide on anode, manganese on cathode, other metals, potassium hydroxide on the internal components and heating values for papers, anode and cathode. Before any experiments were carried out, batteries were washed with deionized water and dried to remove external impurities that could exist on the surface.

Four different leaching tests were carried out in cylindrical acrylic columns with 31.0 cm length and 5.4 cm internal diameter, each one filled up with 47 batteries (Fig. 1). Tests 1 and 2 were performed with entire batteries, the first with a nitric acid solution at pH 4, and the second one with deionized water. In Tests 3 and 4, cross-cut batteries were used, respectively, with nitric acid solution at pH 4 and deionized water. The tests were carried out in two steps with different conditions, designated Step 1 and Step 2.

2.1. Step 1 – Leaching tests using NEN 7343 standard

In Step 1, the methodology proposed by NEN 7343 standard was followed. The aim of this column test is to simulate the leaching of inorganic components from powdered and granular materials in an aerobic environment as a function of the ratio between liquid and solid (L/S) over a range varying from 0.1 to 10 l per kg of dry matter. The value L/S can be related to a timescale so that, based on the results of the column test, an opinion can be formed on the time-dependence of the leaching of a material under practical conditions (Nederlands Normalisatie – Instituut, 1995).

In this column test, fresh leaching solution is continuously flowing through each vertical column from bottom to top using a peristaltic pump with a controlled flowrate proportional to dry weight, according to the standard. At the bottom and top of each column there were, respectively, a pre-filter and a pre-filter followed by a 0.45 µm pore size filter, in order to avoid that particles were carried on outside the column.

Samples were collected after set quantities of leaching liquid have passed through the column, corresponding to cumulative L/S ratios of 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 and 10.0 l/kg of dry sample – these leachate fractions were collected in a graduated cylinder that was replaced when the liquid volume reached the defined L/S ratio.

All the samples were characterized in terms of pH, conductivity, density, redox potential, sulphates, chlorides and metal elements –



Fig. 1. Column filled with batteries.

As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn. Conductivity and redox potential were measured with a Testo 252 instrument using electrodes Type 11 and 6, respectively. The values of redox potential at 25 °C given by the rugged glass electrode, previously calibrated with a standard solution, are referred to the Ag/AgCl pair. A Metrohm 632 pH-meter was used for pH measurement. Density was determined weighing a known volume of solution. Sulphates were quantified by the gravimetric method (American Public Health Association, 1992) and chlorides using the Volhard method (Bassett et al., 1981). Metals were determined by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) with a UNICAM model 969 equipment, after filtration of the solutions through a 0.45 µm pore size filter, and acidification to pH 2 with concentrated nitric acid. Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn were quantified by AAS using the direct

aspiration method (United States Environmental Protection Agency, 1982). Hg and As were also quantified by AAS, using, respectively, cold vapour generation and the hydride generator techniques (United States Environmental Protection Agency, 1982).

For each substance (sulphates, chlorides and metals) the amount leached was calculated using the respective sample concentration and volume. When the substance in the solution was below the detection limit of the analytical method, it was considered as nil. The detection limits for the different substances are: As and Hg, respectively, 0.32 and 1.2 µg/l; Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, Zn, sulphates and chlorides, respectively, 0.032, 0.081, 0.05, 0.041, 0.060, 0.029, 0.063, 0.10, 0.37, 0.30, 0.013, 10 and 9 mg/l.

2.2. Step 2 – Leaching tests in a closed circuit

Step 2 began after completing Step 1. Firstly, the volume of solution remaining in each column was estimated using the weight of the column in the end of Step 1 (column + batteries + remaining liquid) and the initial weight of the column (column + batteries). Each column was connected to a beaker containing a volume of fresh solution (deionized water or nitric solution with pH 4) 2–2.8 times the solution volume inside the column, totalizing a volume in the range of 960–1340 ml. The solution was continuously pumped in a closed circuit, through the column, using the same flowrate as in Step 1. Periodically, a set of 250 ml samples (leachate fractions) were taken from the beaker but only after the amount of evaporated solution was estimated, weighing the entire system (column + beaker + connections), and restored with fresh solution. Tests finished 168 days later, when the amount of substances in two consecutive samples did not differ meaningfully, totalizing 6 sampling processes, firstly delayed by 3 weeks and the two last samples with 6 weeks of interval. All samples were characterized using the methods previously established for Step 1. The cumulative calculations of metals, chlorides and sulphates took into account the amount leached during Step 1.

3. Results and discussion

The concentration of metals, sulphates and chlorides obtained in sample solutions from Step 1 and Step 2 are presented in Table 1. Only Cr, Fe, Mn and Zn were detected on leachate fractions from Step 2. All values below the detection limit were considered nil for further calculation purposes.

3.1. Step 1 – Leaching tests using NEN 7343 standard

Figs. 2 and 3 present the variation, with cumulative L/S, of pH, conductivity, redox potential, density, chlorides, sulphates and metals for Step 1. For chlorides, sulphates and metals the values presented are cumulative amounts expressed per kg of batteries. In those figures, curves with all values nil or all except the first value nil were not represented. The first situation (the concentration of all fractions below detection limit) occurred in Test 2 for chlorides, in Tests 1 and 2 for As, Cu, Hg and Pb and in all tests for Co and Sb. The second situation (all except the first value nil) occurred for Ni in Test 2, Cd in Test 3 and Tl in Test 4.

As shown in Fig. 2, the value of pH is clearly higher for cross-cut batteries leaching tests (Tests 3 and 4) than in the tests with entire batteries, due to the dissolution of KOH from electrolyte. This high pH, however, decreases with L/S since the fresh solution passing through the batteries leads to the dissolution of KOH, decreasing its availability. In Tests 1 and 2, the pH of the first fraction is meaningfully higher than in fresh solutions, despite the use of entire batteries. Although there is a slight difference in the pH of the fresh

Table 1
Concentration of metals, sulphates and chlorides in samples from Step 1 and Step 2.^a

Substance, units	Test	Leachate fractions – Step 1 Cumulative L/S, l/kg					Leachate fractions – Step 2 time, days							
		0.1 ± 0.01	0.2 ± 0.02	0.5 ± 0.05	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	5.0 ± 0.5	10.0 ± 1.0	21	42	63	84	126	168
As, µg/l	Test 1, 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 3	33	8.3	0.94	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	34	8.8	0.35	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 1, 2, 4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cd, mg/l	Test 3	0.043	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	All tests	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Co, mg/l	Test 1	ND	0.062	0.052	ND	ND	0.099	0.051	ND	0.072	0.052	ND	0.061	ND
	Test 2	ND	0.076	ND	ND	ND	ND	0.073	ND	0.074	ND	ND	0.079	ND
	Test 3	ND	ND	0.063	ND	0.052	ND	ND	0.058	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	ND	ND	ND	ND	0.057	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cu, mg/l	Test 1, 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 3	0.37	0.31	0.19	0.12	0.069	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	0.34	0.32	0.20	0.13	0.093	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 1	1.6	0.16	0.19	0.36	1.8	1.6	0.18	0.12	ND	ND	ND	0.073	ND
Fe, mg/l	Test 2	0.87	0.82	0.24	0.28	0.97	0.51	ND	ND	ND	ND	ND	0.061	ND
	Test 3	0.37	0.32	0.21	0.20	0.12	ND	0.35	0.49	ND	ND	0.067	ND	ND
	Test 4	0.32	0.29	0.21	0.19	0.10	ND	ND	0.84	0.14	0.078	0.082	ND	0.15
	Test 1, 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Hg, µg/l	Test 3	18	3.9	2.8	2.5	5.0	1.3	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	43	1.5	ND	ND	ND	ND	1.4	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 1	0.11	0.069	0.041	0.041	0.041	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 2	ND	0.032	ND	0.032	0.032	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Mn, mg/l	Test 3	0.85	0.39	0.12	0.13	0.069	0.069	0.33	0.48	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	0.30	0.22	0.11	0.098	0.060	0.051	0.13	0.93	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 1	0.77	0.59	0.55	0.52	0.58	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 2	0.064	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni, mg/l	Test 3	0.54	0.47	0.40	0.24	0.098	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	0.43	0.43	0.39	0.25	0.11	0.072	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 1, 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 3	ND	ND	0.67	0.57	0.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb, mg/l	Test 4	ND	ND	ND	0.60	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	All tests	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sb, mg/l	Test 1, 2, 3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	0.33	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 1	0.50	0.19	0.072	0.030	0.095	0.063	ND	0.082	0.078	0.052	0.18	0.16	1.6
	Test 2	0.24	0.22	0.072	0.059	0.19	0.32	0.061	3.6	2.3	0.97	1.3	0.88	0.73
Zn, mg/l	Test 3	672	552	346	173	57	4.3	0.94	3.1	0.61	0.23	0.33	0.059	0.099
	Test 4	759	605	395	176	55	4.6	0.55	2.1	0.38	0.31	0.14	0.12	0.27
	Test 1	ND	ND	41	ND	ND	ND	ND	ND	33	ND	ND	ND	26
	Test 2	ND	12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12	19	22
Sulphates, mg/l	Test 3	111	136	227	223	308	274	167	130	115	163	151	119	90
	Test 4	117	167	240	282	315	304	149	80	68	58	36	42	40
	Test 1	107	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14	15	ND	ND	ND	ND
	Test 2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Chlorides, mg/l	Test 3	ND	ND	ND	13	13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Test 4	213	ND	ND	67	67	ND	ND	ND	ND	ND	9	ND	ND

^a ND, Not detectable.

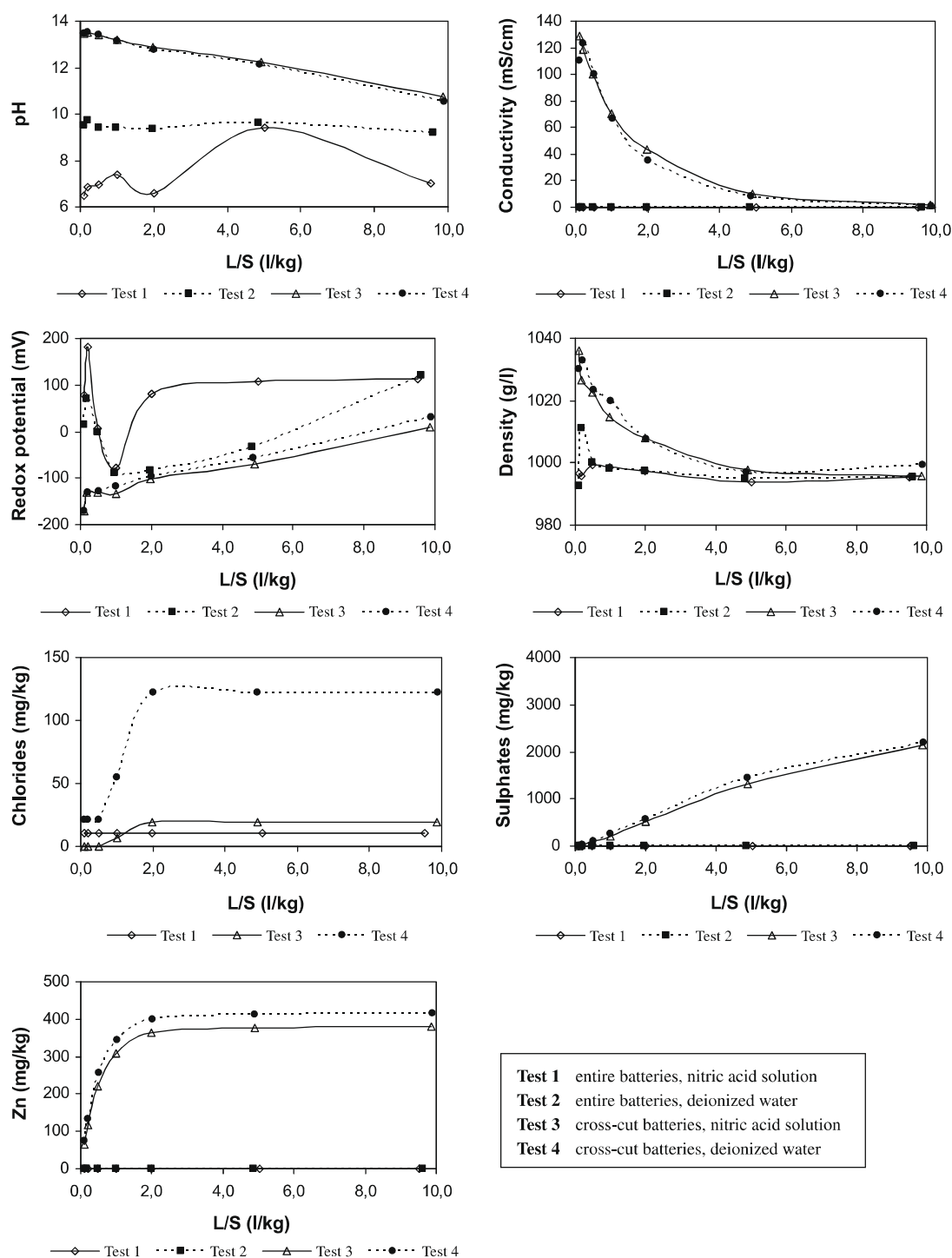


Fig. 2. pH, conductivity, redox potential, density and cumulative amounts of chlorides, sulphates and Zn in leachate fractions from Step 1, expressed as a function of cumulative L/S.

solutions used in those tests, the pH of the first fraction of Test 2 is meaningfully higher than in Test 1, showing a possible influence from electrolyte in the test using water (Test 2), probably due to the presence of batteries with damaged external surface, allowing a slow release of KOH that is not neutralized by the water during the test. In Test 1, the situation could be similar – but to a smaller extent – during the test period corresponding to the first four fractions, the effect of which is diminished until the fifth fraction, when it occurs again with more intensity probably due to the corrosive action of the acid. The pH in Test 3 is slightly higher than the

one in Test 4, despite the acidity of the solution used in Test 3, showing the prevalence of KOH from the cross-cut batteries in the pH value.

Conductivity of all the fractions in Tests 1 and 2 are in the order of magnitude of $\mu\text{S cm}^{-1}$, while in Tests 3 and 4 the conductivity of all fractions are all in the order of magnitude of mS cm^{-1} , as a result of the dissolution of ionic species from the inner components of batteries. In these tests (3 and 4), the washing effect and the larger volumes of the final fractions visibly decrease conductivity with L/S.

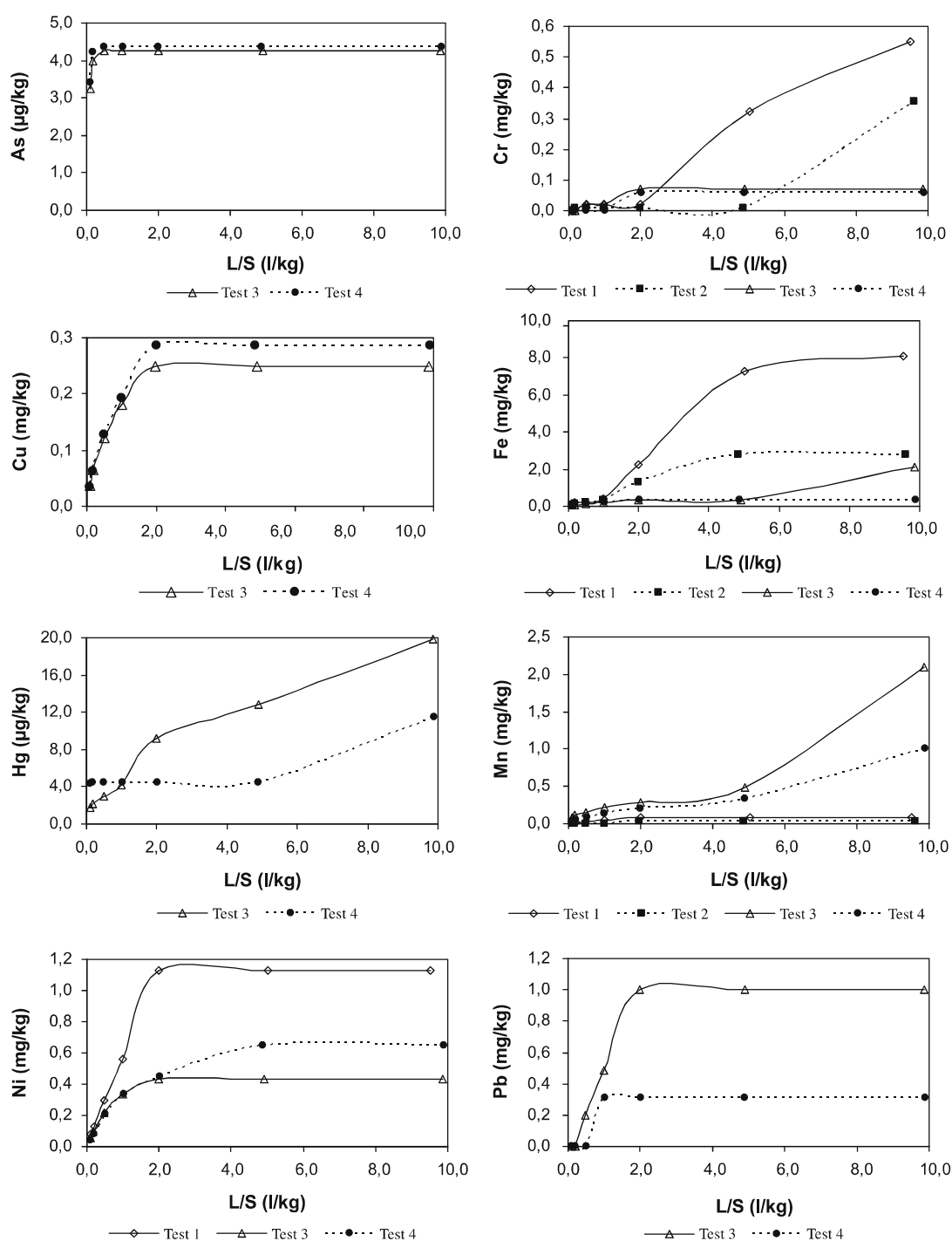


Fig. 3. Cumulative amounts of As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni and Pb, in leachate fractions from Step 1, expressed as a function of cumulative L/S.

In general, **density** variation with L/S agrees with variation in conductivity, as it also decreases with L/S, except for the second fraction of Test 2, where it increases from 992.5 (first fraction) to 1011.1 g/l.

The **redox potential** in the first fraction shows a similarity between Tests 1 and 2 and between Tests 3 and 4, meaning that, for this parameter, the batteries condition prevails over the solution used. This similarity remains for all fractions of Tests 3 and 4 whose redox potential increases with L/S. For these two tests, the redox potential is always lower than for Tests 1 and 2, showing the influence of the inner components of the batteries mainly the

alkaline components, as the pH for Tests 3 and 4, as previously stated, is always higher than for Tests 1 and 2. Tests 1 and 2 have similar redox potential until the fourth fraction, with a deep decrease from second to fourth fraction, when the difference becomes meaningful and for the last fraction the redox potential is almost equal. Iron concentration (Table 1) decreases in all tests from the first to the second fractions, and, then, increases in all the fractions up to cumulative L/S = 2.0. The redox potential of these fractions seems to be transitorily controlled through the reaction with the exposed surface of the batteries (made from steel) from which both Fe^{2+} and Fe^{3+} could be released. As $\text{Fe}(\text{OH})_3$ solubility product is

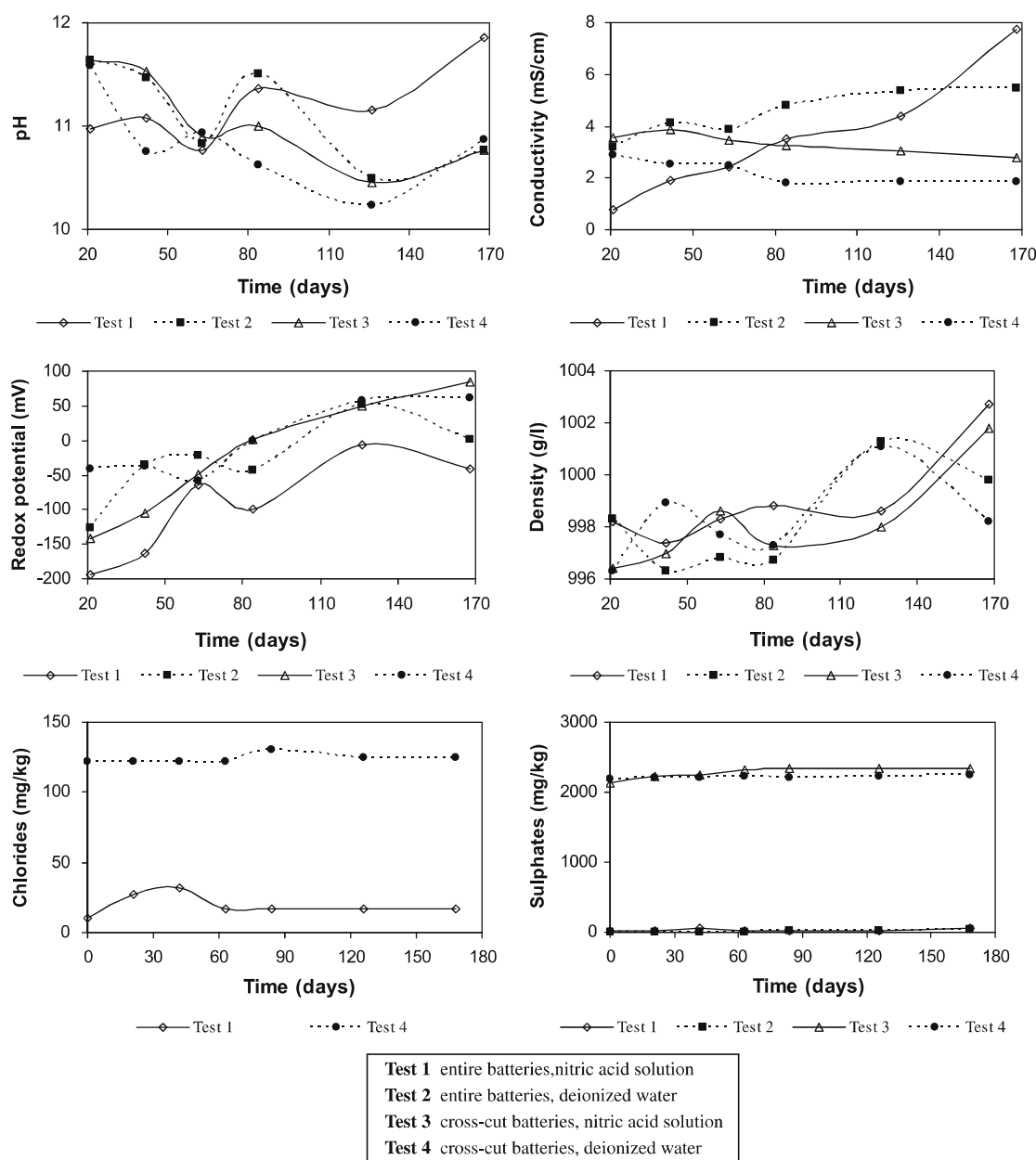


Fig. 4. pH, conductivity, redox potential, and density and cumulative amounts of chlorides and sulphates in leachate fractions from Step 2, expressed as a function of time.

1.58×10^{-39} , a very small iron (III) amount may remain dissolved in the solution, even at neutral pH. Under lower redox potential, more iron may be present in the solution, since $\text{Fe}(\text{OH})_2$ solubility product is 7.94×10^{-16} , therefore giving higher Fe^{2+} concentration than Fe^{3+} for the same pH value (Jackson, 1986). In any case, the equilibrium concentrations of iron in these solutions are insignificant, and practically all would precipitate. Thus, it was not surprising that a ferruginous and gelatinous precipitate was progressively formed inside the columns, part of it adhering to the walls. Some of the collected fractions were affected in small extent by such coloration. The larger volumes of both nitric and deionized water solutions have longer times of percolation and aeration, so, the redox potential is mainly controlled by air oxygen that increases until the last fraction of Step 1.

Sulphates are mainly dissolved in both Tests 3 and 4 (cross-cut batteries), showing that this anion is clearly dissolved from the inner components of batteries (electrolytic manganese dioxide from

cathode), as very soluble species, which is only affected by its availability and not by solution characteristic.

The pattern of **chlorides** dissolution is quite unpredictable, since one (first), two (fourth and fifth) or three (first, fourth and fifth) of the seven fractions are responsible for the total amount of chlorides dissolved in the Tests 1, 3 and 4, respectively, and for all the others fractions chlorides are not detected. This fact could in part be explained by a partial degradation of the PVC outer sleeve of the batteries which contains chloride.

As expected, **zinc** is meaningfully dissolved in tests using cross-cut batteries (Tests 3 and 4) where anode is exposed to the solutions. As solutions in Tests 3 and 4 are strongly alkaline (due to the dissolution of KOH from electrolyte), zinc species in solution are anionic, resulting from the complexing effect of hydroxyl anion. Under strongly alkaline conditions the predominant species is $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, also known as zincate (ZnO_2^{2-}). In less alkaline conditions zinc must be dissolved as HZnO_2^- . At pH 9.3 the theoretical

dissolved zinc in equilibrium with $\text{Zn}(\text{OH})_2$ is only about 0.08 mg/l (Pourbaix, 1974). Thus, as the pH decreases, the complexing effect of OH^- also decreases, as well as the dissolved zinc. In consequence, most of zinc was dissolved until the fifth fraction on both Tests 3 and 4, although the fraction's cumulative volume corresponds only to 20% of all the leachate. In Tests 1 and 2, the amount of Zn dissolved is insignificant.

Mn is mainly dissolved in Tests 3 and 4, as expected, since in cross-cut batteries the inner MnO_2 is easily reached. In these tests, the cumulative amount of Mn dissolved increases gradually until the sixth fraction and then noticeably in the last fraction. In Tests 1 and 2 the dissolution of Mn is lower and increases gradually until the fifth fraction, but after that there is no more dissolution of this element, even in Step 2.

As, Cu, Hg and Pb are elements whose dissolution is evidently related with the exposition of the inner components in cross-cut batteries, as they are only detected in Tests 3 and 4 during this Step. All of these elements are known to be slightly or moderately dissolved as anionic species due to the high concentrations of OH^- in strongly alkaline solutions. As is easy and uniquely dissolved in the first three fractions for both tests. Cu dissolves gradually until the fifth fraction in both tests. Pb dissolves gradually until the fifth fraction in Test 3 and until the fourth fraction in Test 4. In Test 3, the cumulative amount of Hg increases gradually during all the test and in Test 4 it increases from the first to the second fraction, remaining constant until the sixth fraction and then increases in the last one.

Fe and Cr are mostly dissolved in tests using entire batteries. Fe and Cr are mainly present in the outer components of the batteries, but the high pH of solutions in Tests 3 and 4, due to KOH dissolution, and also the presence of anodic metallic zinc, respectively,

inhibits the release of these elements and decreases the concentration in solution (cementing effect). During the tests it was visible the presence of iron precipitates inside the columns and the corrosion in the batteries exposed steel surface. The cumulative amount of dissolved iron in Test 1 (nitric acid solution) is always higher than in Test 2 (deionized water), as expected, due to the pH, as previously explained.

Ni coating from the external steel surface of the batteries is dissolved by slightly acid fractions in Test 1 and quite less by strongly alkaline fractions in Tests 3 and 4. In the first case, nickel is expected to be present in the solutions as Ni^{2+} , and in the second one as H_2NiO_4^- . At pH around 10, as in the case of fractions from Test 2, nickel, nickel oxides and nickel hydroxide are insoluble (Pourbaix, 1974).

Cd and **Tl** are detected as traces only in the first fraction of Tests 3 and 4. Both values are very close to the detection limits of the analytical methods used. **Co** and **Sb** are not detected in all experiments.

3.2. Step 2 – Leaching tests in a closed circuit

Figs. 4 and 5 present the variation, with time, of pH, conductivity, redox potential, density, chlorides, sulphates and metals for Step 2. For chlorides, sulphates and metals the amounts presented are cumulative and took into account the quantity leached in Step 1. In those figures, curves with all values nil were not represented – Tests 2 and 3 for chlorides, Test 4 for Cr, Tests 1 and 2 for Mn and all tests for As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb and Tl.

In this step the pH variation is not as regular as in Step 1, as shown in Fig. 4. A meaningful increase of the pH in the first sample (taken 21 days after the beginning of this step) occurred for tests

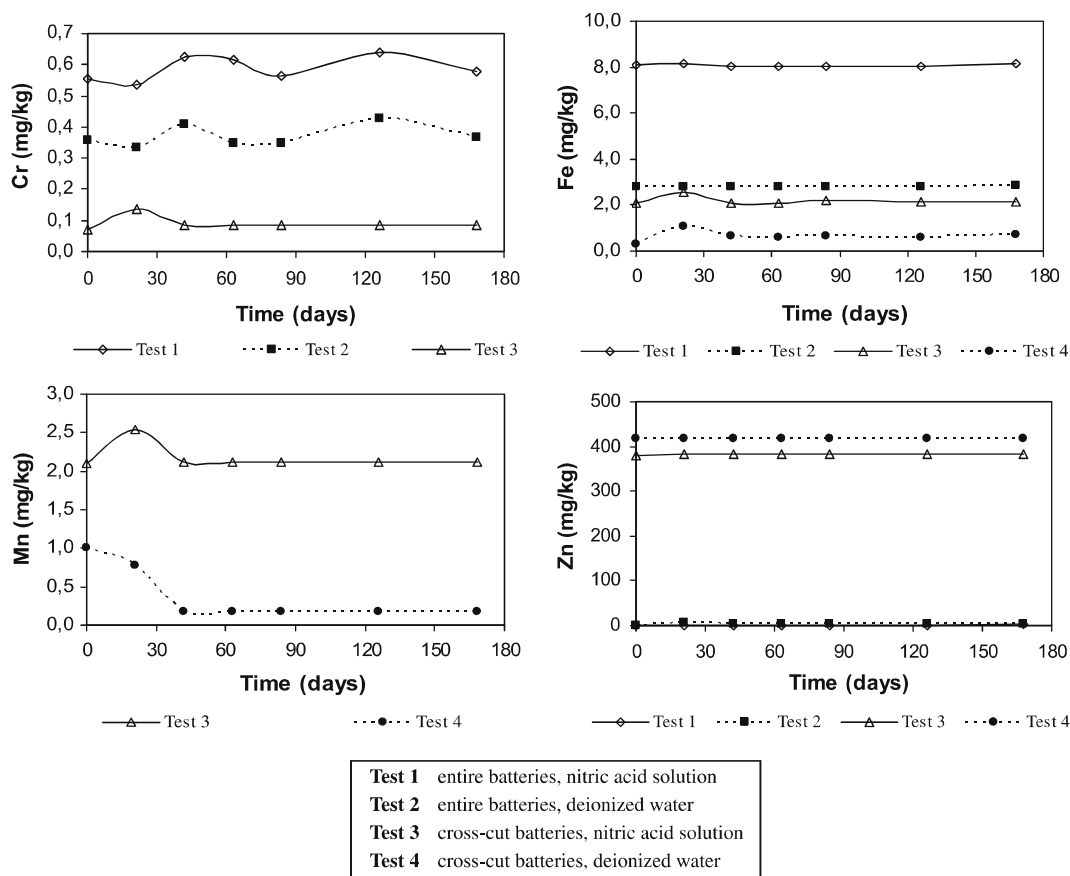


Fig. 5. Cumulative amounts of Cr, Fe, Mn and Zn in leachate fractions from Step 2, expressed as a function of time.

with entire batteries when compared with the pH of the last sample of Step 1, contrary to tests with cross-cut batteries where the pH increase is lower. This is probably due to the limited availability of KOH in entire batteries, which is gradually released as result of acid corrosion of the external surface of batteries. During this step, for all tests, pH is varying between 10.2 and 11.9, without meaningful differences between them. However, Test 1 finishes with pH near 12 and all the others below 11. This means that even with entire batteries the inner components are dissolved during the leaching tests as in tests with cross-cut batteries. This effect is more evident in Test 1 where the nitric acid corrodes the external case of the batteries in such a way that allows a significant release of KOH.

The variation in **conductivity** with time is neglected for all tests, except for Test 1 where it increases from near 0 to around 8 mS cm^{-1} , showing the effect of dissolution of internal components as previously stated on pH variation analysis. In Tests 3 and 4, the order of magnitude of conductivity is meaningfully lower than in Step 1, as a result of the scarcity of ionic species already dissolved.

In this step, one can consider that until half of the test duration the **density** remains almost constant. After that, curves from Tests 1 and 3, as well as 2 and 4, are very close, showing the effect of the saturation of the solution used regardless of the batteries condition (entire or cross-cut). For all tests, there is a clear increase in **redox potential** with time, probably also due to air exposure. The cumulative amount of dissolved **sulphates** remains almost constant for all the tests and similar to the values from the last fractions of Step 1, which means that in this Step there is no additional dissolution, probably due to the meaningful decrease in sulphates availability and also to the solutions saturation.

Chlorides are only detected in Tests 1 and 4, whose cumulative amount increases slightly and then decreases, showing a possible occurrence of precipitation and/or adsorption. For Test 3, due to the addition of fresh solution in the beginning of Step 2, the concentration of chlorides in the first fraction becomes undetectable.

The cumulative amount of dissolved **zinc** remains practically constant with L/S for all the tests. In this step, for Test 3 the cumulative amount of **Mn** increases from the first to the second fraction and then decreases, remaining constant until the end of the test and in Test 4 it decreases until the third fraction and then remains constant. The decrease in these cumulative amounts is probably due to the occurrence of precipitation and/or adsorption.

As, Cu, Hg, Pb, Ni, Co, Sb, Cd and Tl are not detected in all tests of this step and there is no meaningful dissolution of **Cr** and **Fe**.

3.3. Step 1 vs. Step 2

In **Table 2** the total amounts of metals, sulphates and chlorides leached in each test and for each step are presented. The substances with higher total amount leached (Step1 + Step 2) are Fe, Zn, sulphates and chlorides in Test 1; Fe, Zn and sulphates in Test 2; Fe, Mn, Zn, sulphates and chlorides in Test 3 and Zn, sulphates and chlorides in Test 4. In general, the amount leached in Step 1 is always higher than in Step 2, except for Zn and sulphates in Tests 1 and 2 (entire batteries).

3.4. Deionized water vs. nitric acid solution tests and L/S influence

The pH effect (deionized water vs. nitric acid solution) on the leaching potential of batteries substances, particularly heavy metals, is only meaningful in tests with entire batteries, as shown when comparing the results from test using nitric acid (Test 1) with the results from test using water (Test 2). With the exception of zinc, the total amount of leached metals, sulphates and chlorides in Test 1 is higher than in Test 2 (see **Table 3**). These results show that the leaching of these components is dependent on pH, which in a real context is related to the phase of the landfill. In tests with cross-cut batteries (tests 3 and 4) the KOH from the batteries interior approximates the pH of the leaching fractions. However there is a difference in the leaching potential for the different substances showing that the influence of the pH is not a critical factor on those results. The total amount leached of As, Cu, Ni, Zn, sulphates and chlorides is higher in Test 4 (deionized water) than in Test 3 (nitric acid solution). Contrarily, the total amount leached of Cd, Cr, Hg and Pb is higher in Test 3 than in Test 4.

Most components are leached in the first fractions when the L/S ratio is low. This means that in a landfill batteries will have a more negative effect when the operation and climacteric conditions favor this situation.

3.5. Emission factors for the metals

The amount of each metal leached in Step 1 was compared with the respective amount in the batteries, previously determined (Almeida et al., 2006). The ratio of these two amounts allows the calculation of emission factors for the metals (**Fig. 6**). Only very small percentages of the metals in the batteries were dissolved by the percolating leaching solutions in all the four tests, except Hg in Tests 3 and 4, with 12% and 7%, respectively.

Table 2
Total amounts of metals, sulphates and chlorides leached in Steps 1 and 2 of each test.

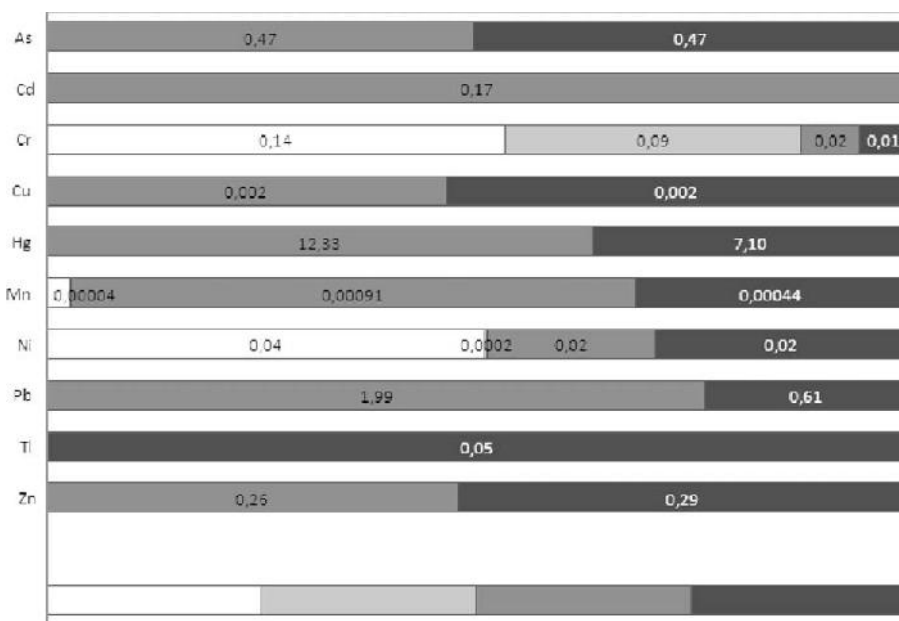
Substance	Amount leached (mg/kg batteries, except for As and Hg that are expressed as $\mu\text{g/kg}$ batteries)											
	Test 1			Test 2			Test 3			Test 4		
	Step 1	Step 2	Total	Step 1	Step 2	Total	Step 1	Step 2	Total	Step 1	Step 2	Total
As	0	0	0	0	0	0	4.3	0	4.3	4.4	0	4.4
Cd	0	0	0	0	0	0	0.0043	0	0.0043	0	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	0.55	0.025	0.58	0.36	0.011	0.37	0.071	0.013	0.084	0.057	0	0.057
Cu	0	0	0	0	0	0	0.25	0	0.25	0.29	0	0.29
Fe	8.1	0.056	8.1	2.8	0.061	2.8	2.1	0.021	2.1	0.32	0.39	0.71
Hg	0	0	0	0	0	0	20	0	20	11	0	12
Mn	0.091	0	0.091	0.034	0	0.034	2.1	0.013	2.1	1.0	-0.83	0.17
Ni	1.1	0	1.1	0.0063	0	0.0063	0.44	0	0.44	0.65	0	0.65
Pb	0	0	0	0	0	0	1.0	0	1.0	0.31	0	0.31
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.033	0	0.033
Zn	0.39	2.1	2.5	1.5	2.7	4.2	381	0.82	382	417	0.77	418
Sulphates	13	39	52	1.0	29	30	2135	205	2340	2182	56	2238
Chlorides	11	7	18	0	0	0	20	0	20	122	2	124

Table 3Comparison of the values obtained in Step 1 with the limits stated on [Decision 2003/33/CE](#) for L/S = 10 l/kg and [Decree-Law 152/2002](#).

Substance		Cumulative amount leached in Step 1 at L/S ratio of 10 l/kg				Legal limit of Decision 2003/33/CE for L/S ratio of 10 l/kg (mg/kg dry weight) Legal limit of Decree-Law 152/2002 (mg/l)		
		Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Inert	Non-hazardous	Hazardous
As	mg/kg dry weight	0	0	0.0043	0.044	0.5	2	25
	mg/l	0	0	0.00043	0.00044	0.1	0.5	1
Cd	mg/kg dry weight	0	0	0.0043	0	0.04	1	5
	mg/l	0	0	0.00044	0	0.1	0.2	0.5
Cr	mg/kg dry weight	0.55	0.36	0.071	0.057	0.5	10	70
	mg/l	0.058	0.037	0.0072	0.0057	0.5	2	5
Cu	mg/kg dry weight	0	0	0.25	0.29	2	50	100
	mg/l	0	0	0.025	0.029	2	5	10
Hg	mg/kg dry weight	0	0	0.020	0.011	0.01	0.2	2
	mg/l	0	0	0.0020	0.0012	0.02	0.05	0.1
Ni	mg/kg dry weight	1.1	0.0063	0.44	0.65	0.4	10	40
	mg/l	0.12	0.00066	0.044	0.066	0.5	1	2
Pb	mg/kg dry weight	0	0	1.0	0.31	0.5	10	50
	mg/l	0	0	0.10	0.031	0.5	1	2
Sb	mg/kg dry weight	0	0	0	0	0.06	0.7	5
	mg/l	0	0	0	0	0.06	0.7	5
Zn	mg/kg dry weight	0.39	1.5	381	417	4	50	200
	mg/l	0.041	0.15	39	42	2	5	10
Sulphates	mg/kg dry weight	13	1.0	2135	2182	1000	20000	50000
	mg/l	1.3	0.10	217	220	500	1500	5000
Chlorides	mg/kg dry weight	11	0	20	122	800	15000	25000
	mg/l	11	0.000	2.0	12	500	5000	10000

Italic: Value obtained is above the legal for inert waste and below the legal limit for non-hazardous waste.

Bold: Value obtained is above the legal limit for hazardous waste.

**Fig. 6.** Emission factors “(amount leached/amount in batteries)*100” for metals calculated using results from Step 1 leaching tests.

3.6. Comparison of results with legal criteria

[Decision 2003/33/CE](#) establishes criteria for waste acceptance in each landfill type – inert, non-hazardous and hazardous, based on both the characteristics of the waste and leachate obtained by EN 14405 or EN 12457/1–4 with 3 different L/S ratio (0.1, 2 and 10 l/kg), and refers that each member state must define which L/S ratio to use. In Portugal, the criteria for landfill deposition of inert and hazardous wastes are those of [Decision 2003/33/CE](#) with a ratio L/S of 10 l/kg. For non-hazardous waste, the criteria are defined on [Decree-Law 152/2002](#) with a leachate obtained by DIN 38414-S4 (L/S = 10 l/kg). Despite the differences in the experiment

procedure used and the one stated in the legislation (mixing, contact time and granulometry), both are related to L/S ratio of 10 l/kg. Only in Tests 2 and 4 the leaching solution used is the same (deionized water) as the one used in the standards previously referred. [Decision](#) does not establish legal limits for Co, Mn, Ti and Fe and [Decree-Law 152/2002](#) does not establish legal limits for Co, Mn, Sb, Ti and Fe.

Comparing values obtained with the limits stated in the [Decision 2003/33/CE](#) (see [Table 3](#)), one can conclude that in Test 1 the values of Cr and Ni exceed the legal limit for inert wastes; in Test 2, none of the legal limits are exceeded; in Test 3, the values of Hg, Ni, Pb and sulphates exceed the legal limits for inert wastes

and the value of Zn exceeds the legal limit for hazardous wastes; and in Test 4 the values of Hg, Ni and sulphates exceed the legal limits for inert wastes and value of Zn exceed the legal limit for hazardous wastes. Comparing values obtained in the present work with the Decree-Law 152/2002 (see Table 3), one can conclude that in Tests 1 and 2 none of the legal limits are exceeded and in Tests 3 and 4 the values of Zn largely exceed the legal limits for hazardous waste.

4. Conclusions

For all the substances quantified in leachate fractions, only sulphates and zinc are meaningfully dissolved in all tests and the total amount is higher in tests with cross-cut batteries than in ones with entire batteries. The KOH from inner components of entire batteries can be dissolved by the leachant solution and this effect becomes more pronounced with time due to the gradual corrosion of the external surface of the batteries by the leaching solution. In general, the amount of substances dissolved in Step 1 is higher than in Step 2 due to the effect of solution saturation and the absence of fresh solution addition.

Only very small percentages of metals content in the batteries were dissolved by the percolating leaching solutions in all the four tests in Step 1, except Hg in tests with cross-cut batteries in nitric acid solution and water with 12% and 7%, respectively.

Despite the differences in the experiment procedure used and the one stated in the legislation (mixing, contact time and granulometry), the comparison of results obtained with cross-cut batteries using deionized water with legal limits shows that the batteries studied could be considered hazardous waste.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from “Fundação para a Ciência e a Tecnologia”, under the research project POCTI/1999/CTA/35616.

References

- Agourakis, D.C., Camargo, I.M.C., Cotrim, M.B., Flues, M., 2006. Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column. *Química Nova* 29 (5), 960–964.
- Almeida, M.F., Xará, S., Delgado, J., Costa, C., 2006. Characterization of spent AA household alkaline batteries. *Waste Management* 26, 466–476.
- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, 1992. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Gravimetric Method with Ignition of Residue. 4500 – SO₄²⁻ C*, Washington DC, US.
- Bassett, J., Denny, R., Jeffery, G., Mendham, J., 1981. *Análise inorgânica quantitativa (Quantitative Inorganic Analysis)*. Editora Guanabara, SA, Rio de Janeiro.
- Diário da república – I SÉRIE-A, 2002. Decree-Law 152/2002.
- Ecopilhas, 2007 <www.ecopilhas.pt>.
- European Portable Battery Association, 2008. <<http://www.epbaeurope.net>>.
- Institute for Risk Research, 1992. Final Report, Assessing the Environmental Effects of Disposal Alternatives for Household Batteries. University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Jackson, E., 1986. *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. Ellis Horwood Limited, England.
- Instituto do Ambiente, 2006. *Relatório do Estado do Ambiente 2005*.
- IRR, 1992. Assessing the Environmental Effects of Disposal Alternatives for Household Batteries. Institute for Risk Research, University of Waterloo.
- Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 2003. Decision 2003/33/CE.
- Karnchanawong, S., Limpitprakan, P., 2009. Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste. *Waste Management* 29, 550–558.
- Linden, D., 1995. *Handbook of Batteries*, second ed. McGraw-Hill, Inc., New York.
- Nederlands Normalisatie – Instituut, 1995. *Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. NEN 7343*.
- Panero, S., Romoli, C., Achilli, M., Cardarelli, E., Scrosati, B., 1995. Impact of household batteries in landfills. *Journal of Power Sources* 57, 9–12.
- Pourbaix, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. NACE, CEBELCOR, Belgique.
- Slack, R.J., Gronow, J.R., Voulvoulis, N., 2005. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of the Total Environment* 337, 119–137.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1982. *Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW846. Method 7000A – Atomic Absorption Methods*, second ed. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC.
- Xará, S., Almeida, M.F., Silva, M., Costa, C., 2001. Preliminary inventory of Alkaline Batteries Incineration, SECOTOX World Congress and Sixth European Conference on Ecotoxicology and Environmental Safety. Krakow, August.

Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries using a MSW landfill leachate

Susana Xará · Julanda Delgado ·
Manuel Fonseca Almeida · Carlos Costa

Received: 20 September 2010 / Accepted: 25 September 2012 / Published online: 26 October 2012
© Springer Japan 2012

Abstract Two leaching tests were carried out, one with whole batteries and another with cross-cut batteries. In both cases, NEN 7343 (a Nederland's Standard) procedure was followed using a municipal solid waste (MSW) landfill leachate as extraction solution. Seven fractions were collected corresponding to cumulative liquid/solid (L/S) ratio from 0.1 to 10.0. Those fractions were separately characterized in terms of pH, conductivity, redox potential, density, sulphate, chloride, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn. Results showed that the influence of the alkaline batteries in the landfill leachate composition varies with their physical integrity and with the L/S ratio, and several variations were observed throughout the tests. The leachate pH and redox potential increased as result of the contact with batteries, particularly pH in the test with the cross-cut batteries. The leachate density and conductivity did not change significantly with the whole batteries, in contrast with the test with cross-cut batteries.

Keywords Alkaline batteries · MSW leachate · Battery landfilling · Leaching tests

Introduction

Since the new Waste Framework Directive [1] states that the hierarchy of waste management options could be

justified on studies of life cycle assessment, the development of knowledge about the environmental impact associated with waste management has gained more relevance in Europe. Therefore, it is important to know the environmental emissions associated with the different management options. In previous works, the behavior of alkaline batteries in incineration [2] and under leaching tests [3] was studied for their capacity to simulate the incineration process and landfilling, and to quantify the substances released from the batteries during these processes. The landfill is a complex system and in a given instant, degradation processes coexist at different stages at various sites of the landfill. It is possible that in some places the seepage that is in contact with batteries deposited at the site has a composition closer to the leachate from the landfill than the standard solutions that are used to evaluate the leaching potential of waste. Due to this variety of conditions that may occur in these kinds of systems, the simulation of landfill deposition and specifically the study of battery interaction with a real municipal solid waste (MSW) landfill leachate can help to improve our understanding about what happens to this waste during landfilling, as well as what changes are produced in the leachate. Landfilled batteries may be present in different states of integrity due both to management practices (waste handling, transportation and compression) and to their own degradation processes, resulting in different levels of exposure of internal battery components to leaching processes.

The literature on leaching of alkaline batteries or their components in order to assess the recovery potential of some of the substances is diverse [4–9]. Studies on leaching alkaline batteries with the objective of assessing the impact associated with landfill deposition [3, 10, 11] or soil deposition [12] are scarce. Studies with real leachate are not known, although in a test with real leachate there is a

S. Xará (✉)
College of Biotechnology, Portuguese Catholic University, Rua
Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, Portugal
e-mail: sxara@porto.ucp.pt

J. Delgado · M. F. Almeida · C. Costa
Laboratory of Processes, Environment and Energy Engineering,
Engineering Faculty of Porto University, Porto, Portugal

strong similarity to some specific conditions of a landfill evolution. Slack et al. [13] focused their assessment of data concerning the presence of hazardous chemicals in leachates as evidence of household hazardous waste (HHW) disposal in municipal landfills. In this work, cadmium, nickel, zinc, copper, lead, chromium and mercury were the heavy metals identified in MSW landfill leachates that could be partially traced back to batteries in the wastes. The mechanisms controlling the leaching process are dependent on physical factors and chemical factors. Leachate composition is the result of reactions between the various mineral phases in the waste and the leaching fluid [14]. Sabbas et al. [14] discussed the controlling mechanism and typical leaching behaviors.

According to the European Waste List [15], alkaline batteries with the exception of those containing mercury (code 16 06 04) are not hazardous waste. Similarly, alkaline batteries collected separately from MSW, except for those that contain mercury (code 20 01 34), are not a hazardous waste. According to the safety data sheet from Duracell [16] and as demonstrated in a previous work [3], whole batteries do not pose any risk to the environment while their internal components are contained within the stainless steel metal case. However, if mechanical and/or chemical degradation occurs with this metal case, the internal components can be released, and some of them are harmful to either the environment or human health.

The elements present in alkaline batteries are primarily, Mn, Zn, Cu, Ni and Cr (Table 1). The main effects of exposure to high levels of these elements include damage to the brain in the case of Mn [17], stomach cramps, anemia and changes in cholesterol levels in the case of Zn [18], irritation of the nose, mouth and eyes, vomiting, diarrhea, stomach cramps, nausea and even death in the case of Cu [19], chronic bronchitis and lung and nasal sinus cancers in the case of Ni [20], damage to the nose and cancer, anemia and damage to the stomach or intestines in the case of Cr(VI) [21]. Potassium hydroxide (KOH), present in the batteries' electrolyte, is strongly alkaline and a corrosive irritant to organic tissues, and may lead to their degradation.

Based on our knowledge of these harmful contents, it is important to create safe treatment and/or disposal systems that protect the health of humans and the environment, as stated in the Directive 2006/66/EC [22], relative to batteries and accumulators and respective wastes (and amendments by Directives 2008/12/CE [23], and in the 2008/103/CE [24]. In addition, the aforementioned Directive advises that if no viable end market exists, or if a detailed assessment of environmental, economic and social impact concludes that recycling is not the best solution, Member States may dispose of batteries and accumulators (except for those associated with industrial waste and

Table 1 Heavy metal contents in the studied batteries [30]

Substance	Amount (mg/battery)
As	0.021
Cd	0.060
Co	0.84
Cr	9.5
Cu	281
Hg	0.0038
Mn	5383
Ni	65
Pb	1.2
Sb	0.44
Tl	1.4
Zn	3418

motor vehicles) containing cadmium, mercury or lead in landfills or underground storage.

Therefore, the purpose of this work is to study the influence of alkaline batteries in the composition of a real leachate from a local MSW landfill as a function of the *L/S* ratio and the batteries' state of integrity, i.e. whole and cross-cut batteries, using a standard procedure for leaching evaluation.

Experimental

Batteries used in this study were spent Duracell format AA alkaline batteries, with expiration dates of March 2003, collected from a waste collection site where they were stored with other types of batteries. Before any experimental procedure took place, the batteries were washed with deionized water to remove dust and impurities from the external surface.

Two leaching tests were carried out, one with whole batteries (test 1) and another with cross-cut batteries (test 2). In both tests the NEN 7343 procedure [25] was followed using as extraction solution a real landfill leachate from an MSW landfill located in Porto metropolitan area.

That leachate was previously analyzed for pH, conductivity, redox potential, density, and levels of sulphate, chloride, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn (Table 2).

For each test, a cylindrical acrylic column with 5.4 cm internal diameter and 31-cm length, equipped with a pre-filter at the bottom and a pre-filter plus a membrane filter (0.45 µm pore size) at the top, was filled with batteries. Each column was weighed before and after filling, to calculate the mass of loaded batteries. Then, the extraction solution was pumped through the column from bottom to top, in an open circuit at a flow-rate proportional to the

Table 2 MSW leachate characterization and detection limit of the analytical method used for each substance

Parameter	MSW leachate characterization	Detection limit
pH	7.40	–
Conductivity (mS/cm)	11.64	–
Density (g/l)	1002.7	–
Redox potential (mV)	–285	–
Chloride (mg/l)	1017	9
Sulphate (mg/l)	<LD	10
As (µg/l)	5.5	0.32
Cd (mg/l)	<LD	0.032
Co (mg/l)	<LD	0.081
Cr (mg/l)	0.23	0.05
Cu (mg/l)	<LD	0.041
Fe (mg/l)	4.4	0.060
Hg (µg/l)	<LD	1.2
Mn (mg/l)	1.3	0.029
Ni (mg/l)	0.55	0.063
Pb (mg/l)	<LD	0.10
Sb (mg/l)	<LD	0.37
Tl (mg/l)	<LD	0.30
Zn (mg/l)	0.034	0.013

mass of batteries inside the column, as stated in the standard procedure used (proportional factor 0.025 l/kg). After set quantities of extraction solution have passed through the column, seven filtered fractions were collected (k1, k2, k3, k4, k5, k6 and k7), corresponding to cumulative *L/S* ratios of 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 and 10.0, respectively. Those fractions were separately characterized in terms of pH, conductivity, redox potential, density, sulphate, chloride, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn.

Conductivity and redox potential were measured with a Testo 252 instrument using electrodes Type 11 and 6, respectively. The values of redox potential at 25 °C given by the rugged glass electrode, previously calibrated with a standard solution, are referred to as the Ag/AgCl pair. A Metrohm 632 pH-meter was used for pH measurement. Density was determined by weighing a known volume of solution. Sulphate was quantified by the gravimetric method [26] and chloride using the Volhard method [27]. Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn were quantified using the direct aspiration method [28], Hg using cold vapor generation and As using the hydride generator technique [28] by atomic absorption spectrometry (AAS) with equipment from UNICAM model 969, after filtration of the solutions through a 0.45 µm pore size filter, and acidification to pH <2 with concentrated nitric acid.

For each element, the amount leached in the present tests was calculated taking into account the amount existing in the original leachate. When a substance concentration in a fraction was below the detection limit (Table 2) of the analytical method used, it was considered as nil.

Results and discussion

The variation of pH, conductivity, redox potential, density, chloride, sulphate, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn concentration during the tests are presented in Figs. 1 and 2. “Line chart type” from Microsoft Office Excel was used. For graphical representation purposes, concentrations below the detection limit were considered equal to the detection limit. In both tests Cd, Hg and Tl curves were not represented since the concentration in all the fractions was below the detection limit. For further calculation purposes concentrations below the detection limit were considered as nil.

The pH values observed in test 2 (with cross-cut batteries) were higher than those found in test 1 (with whole batteries) in all fractions collected due to the dissolution of the KOH existing in the electrolyte. In the first two fractions of test 1, pH values were very close to the original leachate pH (7.40), increasing slightly from the third fraction on. In the first fraction of test 2, the pH (13.3) was much higher than the pH on the original leachate. In this test, the pH remained almost constant until the third fraction and then began to decline, due to KOH washout by the additional solution volumes.

Throughout test 1, conductivity remained very close to the original leachate value (11.64 mS/cm). In test 2, the conductivity on the first fraction (80.30 mS/cm) was significantly higher than the conductivity in the original leachate due to the dissolution of salts from the interior of the batteries, such as KOH and sulphate. Again, there was a gradual decrease in outlet solution conductivity due to fresh solution washout. In the last fraction, the conductivity was almost equal to the conductivity in the original leachate.

In both tests the redox potential of solutions was higher than in the original leachate, which means that some of the substances from the original leachate (for example organic matter, Fe²⁺, methane, S²⁻) were oxidized by the components of batteries or by contact with air oxygen.

Redox potential of solutions tended to decrease during test 1 and to increase during test 2 (except for the last fraction). The decrease in redox potential of solutions during test 1 was due to the dissolution of species from the outer components of the batteries by the leachate solution, whose oxidation capacity will decrease over time. In test 2, the increase in redox potential of the solutions was due to

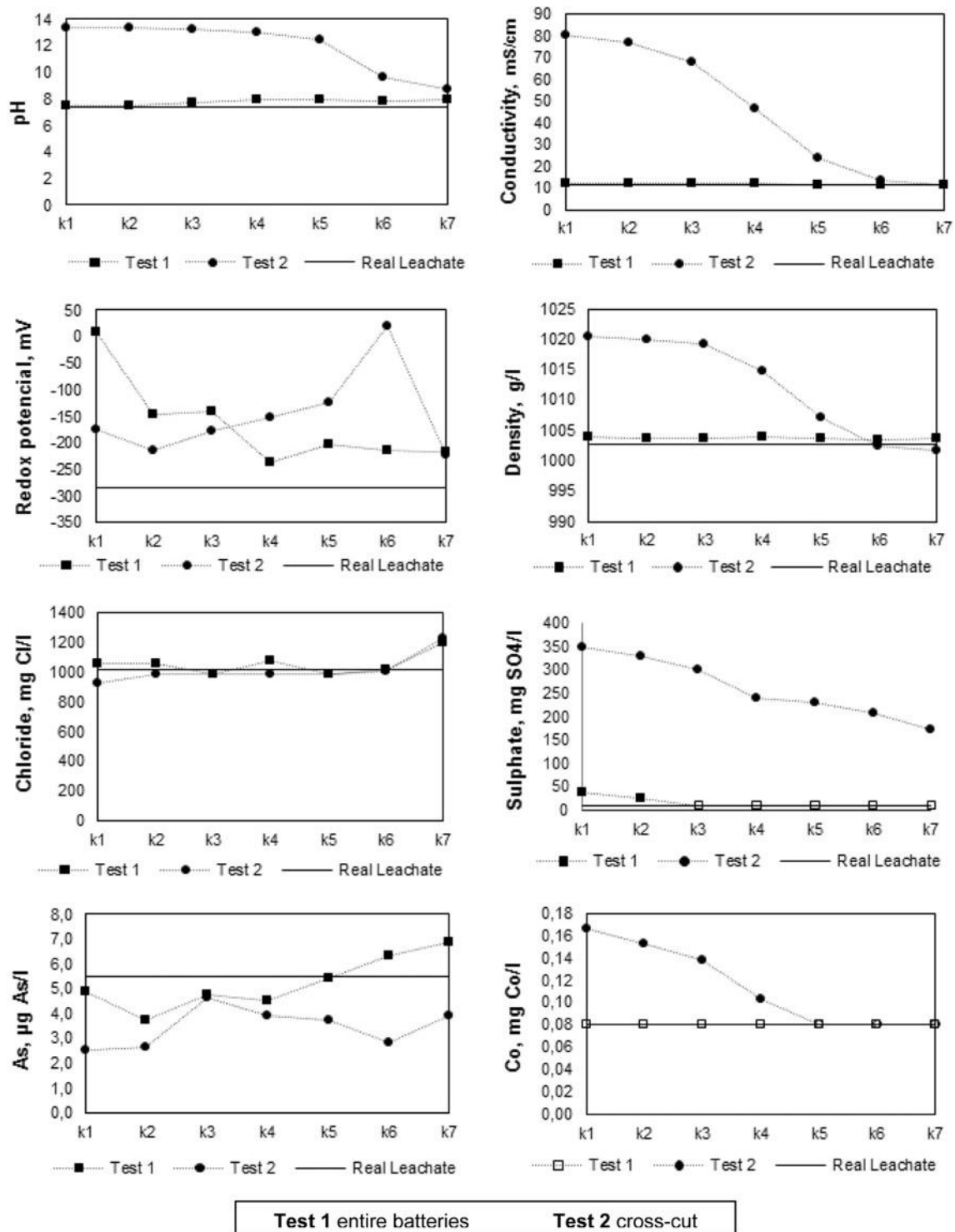


Fig. 1 pH, conductivity, redox potential, density, chloride, sulphate, As and Co on the fractions collected during the tests. Empty dots correspond to concentrations below detection limit

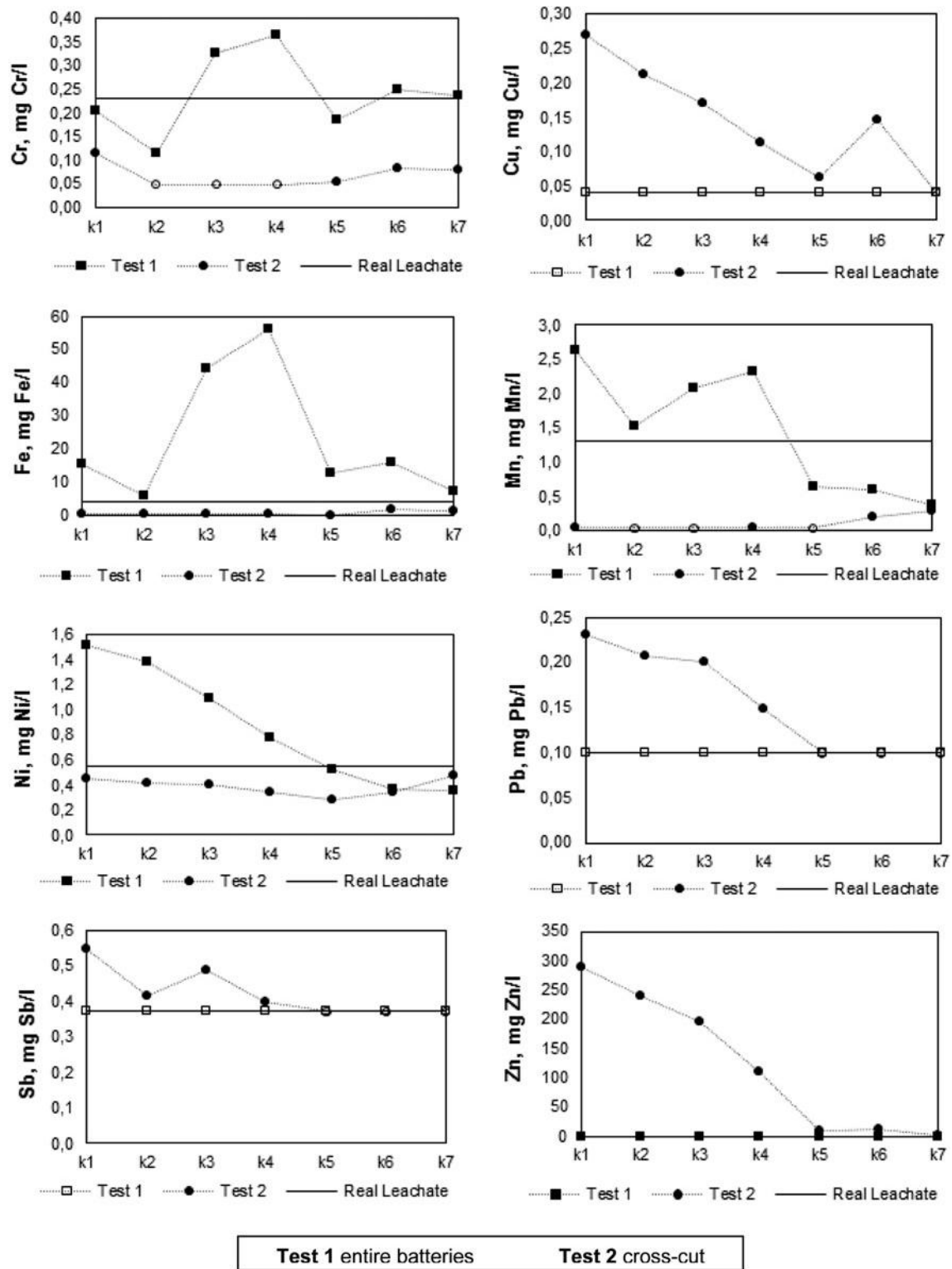


Fig. 2 Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb and Zn on the fractions collected during the tests. Empty dots correspond to concentrations below detection limit

the dissolution of oxidant species from the batteries' interior, in particular manganese (IV) oxide that had not been entirely consumed during their use.

In test 1 (whole batteries), the density of the solutions remained almost constant throughout the test, ranging from 1003.6 to 1004.1 g/l, values close to the density of the original leachate (1002.7 g/l). The density of the first leachate fraction of test 2 is high (1020.5 g/l in). In the following leachate fractions, density declined gradually, reaching values slightly lower than that of the original leachate in the last two fractions. The high density of the first leachate fractions on test 2 was due to the dissolution of salts from the batteries' internal components. During the test, the availability of these salts decreased, thus explaining the proximity to the values of the original leachate.

Figures 1 and 2 show that from leachate fractions 1–6 of test 1, the concentration of chloride was close to that of the original leachate and it increased in the last fraction. In test 2, chloride in leachate fractions 1–6 was lower than in the original leachate, and it increased in the last fraction as well. The additional chloride that emerged in the last leachate fraction of both tests 1 and 2 was probably caused by a slight degradation of PVC from the outer sleeve of the batteries.

As shown in Figs. 1 and 2, the concentration of sulphate in the test 1 leachate remained almost constant in all fractions and close to the original leachate concentration. The concentration of sulphate in test 2 leachate fractions was higher than that in the original leachate, which indicates that this anion was undoubtedly dissolved from the internal components of batteries, decreasing over time due to the dilution imposed by the higher *L/S* ratio.

Until the fifth leachate fraction, the concentration of As in both tests was lower than in the original leachate, exceeding it only in leachate fractions 6 and 7 of the whole battery test, following an opposite trend to the one observed for the redox potential. Although the concentration of As is low, these results seem to demonstrate the existence of a fixing effect for this element in the internal components of batteries, possibly by precipitation and adsorption. The oxidation of As(III) to As(V) is important in the precipitation of As, and the solubility of As/Fe salts that may result from combination with iron from the leachate is low.

Co, Cu, Pb and Sb were only detected in test 2 leachate fractions with a decreasing concentration during the test. Copper is a relatively noble metal, being only corroded by acid or strongly alkaline solutions containing oxidizing agents [29].

Nickel does not tend to dissolve in neutral or alkaline solutions that lack oxidizing agents [29], which is the case of test 1 leachate fractions. This may be the reason why the concentration of Ni is not higher than that of Cr, although the content of Ni in batteries is higher than Cr (Table 1). The percentage of Mn in batteries is high (Table 1) and comes mainly from cathode, which in test 1 (whole batteries) was not accessible to the leachate, hence the concentrations of this metal are low compared with those of Fe, of which the content in batteries is 32.7 % [30].

Zinc concentration in test 1 solutions was unchanged and equal to that in the original leachate. In the test 2 leachate, the concentration of Zn was quite high in the first four fractions collected due to the anionic species of the type of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ resulting from the complexation with OH^- . However, once the concentration of OH^- decreases, Zn decreases and approaches the concentration in the original leachate (approximately zero) because the conditions are more favorable to the formation of the insoluble species $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Zn is an abundant metal in batteries (Table 1), and tends to dissolve in acid, neutral or very alkaline solutions [29], hence the concentration of this metal was high in the first five fractions collected.

Figures 3 and 4 present the cumulative amounts leached expressed per kg of batteries with cumulative *L/S* ratio. The XY (scatter) chart type with smoothed connecting lines between data points from Microsoft Office Excel was used, under the assumption that values increase gradually as a function of solution volume. For each substance, those figures represent the cumulative leached amount, i.e., values discounting the amount in the real MSW leachate at the entrance of the column, the characteristics of which were presented in Table 2. Cd, Hg and Tl lines were not represented since their concentrations in all of the fractions were below the detection limit, in both tests.

In case of Fe and Cr, the cumulative amount leached increased over test 1, more visibly for Fe; on the contrary, cumulative amounts of Fe and Cr in the leachate decreased during test 2, with a more pronounced decrease for Cr, indicating that the internal components of batteries remove these elements from the original leachate. This is due to the formation of insoluble hydroxides by the KOH from the batteries, such as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{ps}} = 4.0 \times 10^{-38}$) and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($K_{\text{ps}} = 6.0 \times 10^{-31}$).

In case of Co, Cu, Sb, Pb, Zn and SO_4^{2-} , the cumulative amount leached generally increased during test 2 and remained almost constant during test 1, indicating that dissolution of these elements is related to the exposure of internal components. In the case of Co, Sb and Pb, the first four leachate fractions were responsible for the total amount leached, and the same happened for Cu in the first

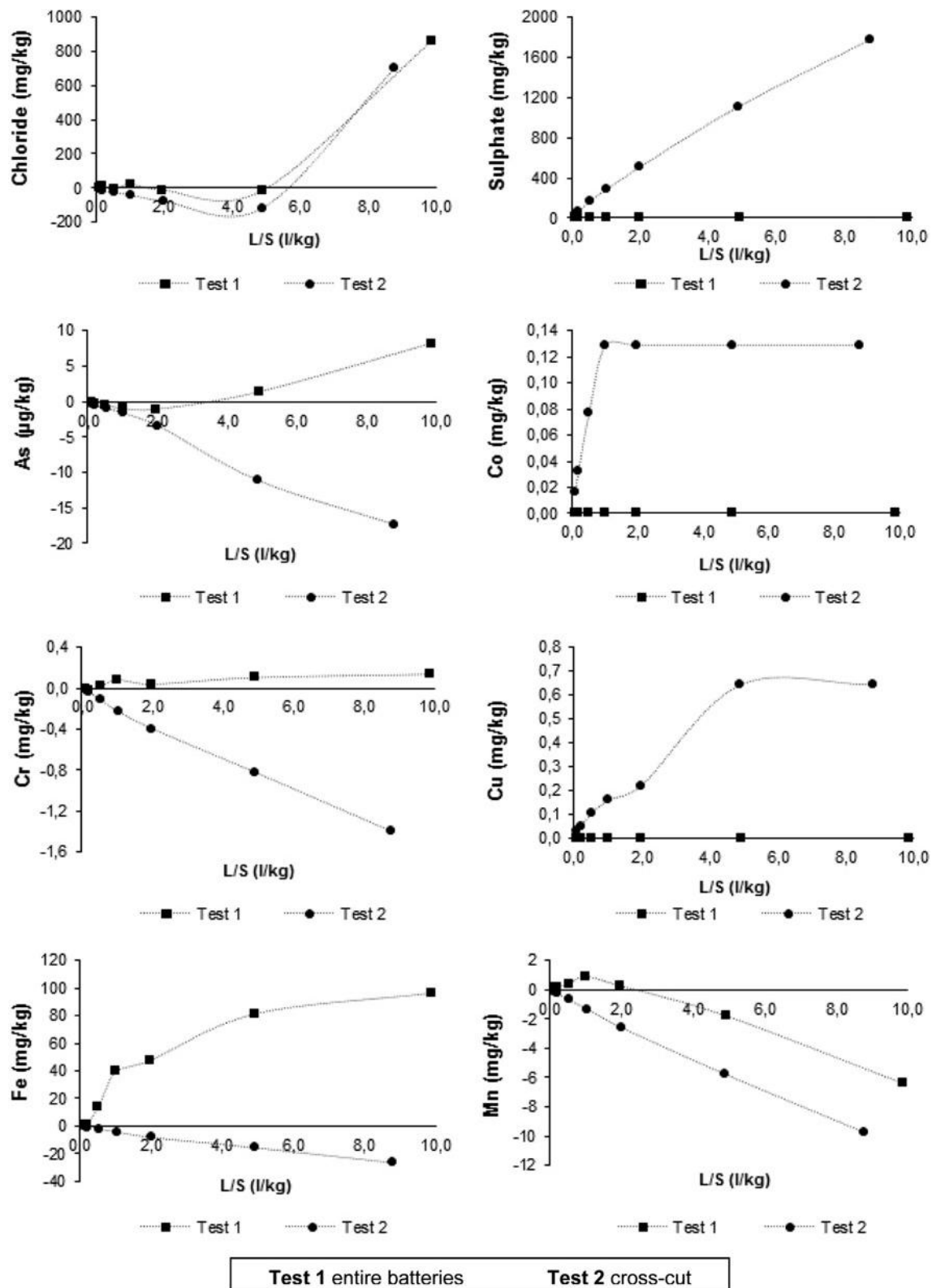


Fig. 3 Cumulative amount of chloride, sulphate, As, Co, Cr, Cu, Fe and Mn leached with cumulative *L/S* ratio

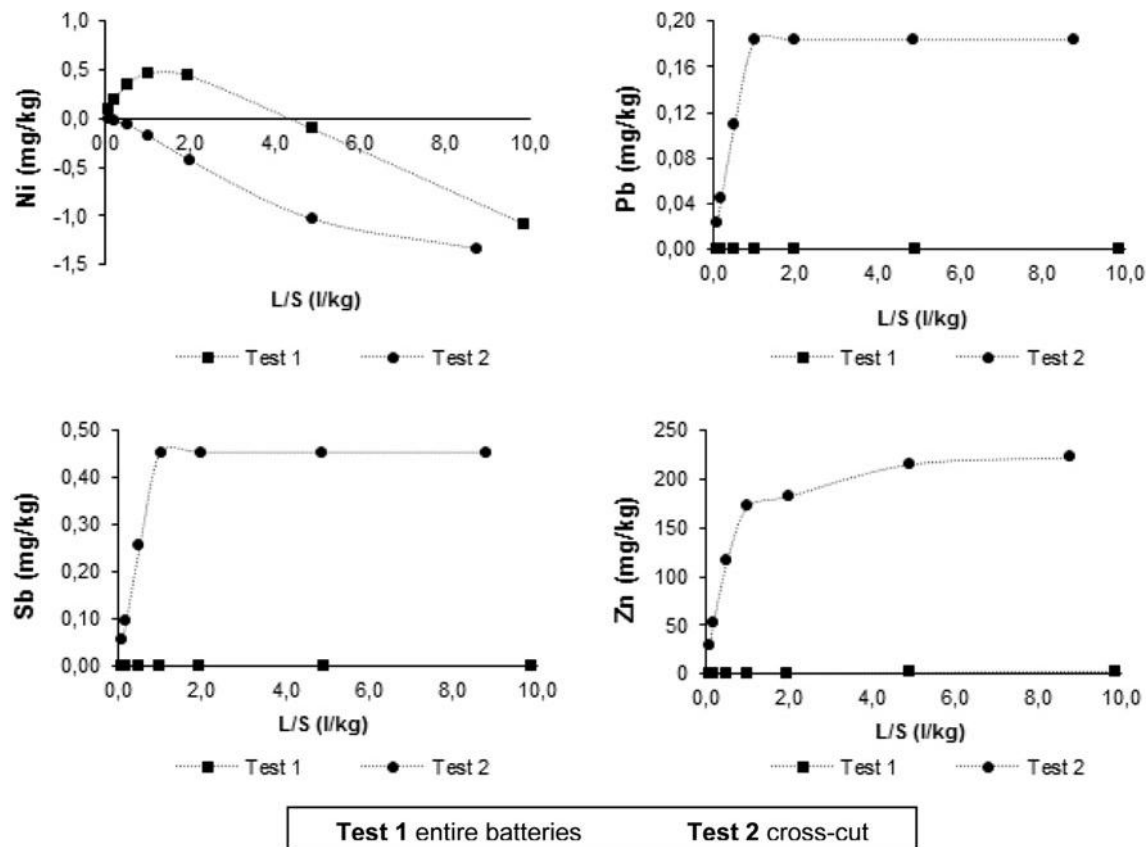


Fig. 4 Cumulative amount of Ni, Pb, Sb and Zn leached with cumulative *L/S* ratio

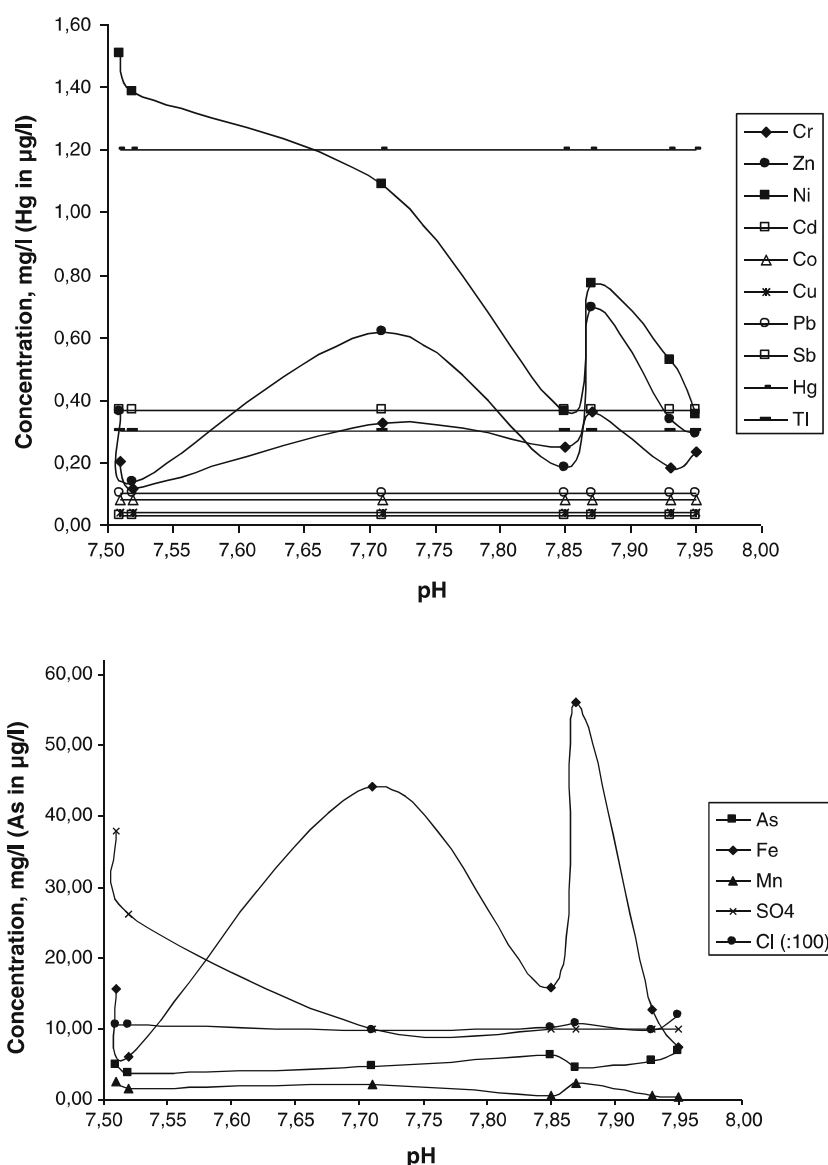
six fractions, while in case of Zn and SO_4^{2-} the cumulative amount leached increased throughout the test. Both Zn and SO_4^{2-} exist in large quantities in batteries, so one may expect that dissolution will increase with the volume of leachate. On the contrary, the availability of Co, Sb and Pb runs out after the contact of a smaller amount of original leachate.

The cumulative amount of chloride leached only increased considerably after the sixth leachate fraction in both tests, which was probably due to the slow degradation of the outer layer of cells (PVC). In test 1, the cumulative amount of Mn and Ni leached increased until the third and the fourth fraction, respectively, due to the slight dissolution of these elements available in the external components of batteries. From there, the cumulative amount decreased throughout the tests, perhaps due to reactions with other substances from the original leachate (degradation of original leachate). In test 2, the cumulative amount of leached Mn and Ni decreased throughout the test due to the formation of low solubility hydroxides by the KOH taken from the electrolyte in the batteries.

In the case of As, there was a slight increase in the cumulative amount leached throughout test 1, while in test 2 the retention of As from the original leachate was evident.

Under real landfill conditions there are both heavy metal attenuation and mobilizing processes [31]. The attenuation processes are explained by the presence of organic matter and anions such as sulfide and carbonate. Organic matter has a significant sorptive capacity, especially at neutral to high pH values. In addition, the presence of sulfides and carbonates favors the precipitation of elements such as Cd, Ni, Zn, Cu and Pb. The mobilization processes include complexation to inorganic and organic ligands, and sorption to colloids which increase the concentration of metals in the mobile phase.

Figures 5 and 6 show the concentration of each element versus the pH of the leachate, respectively for tests 1 and 2. The XY (scatter) chart type with straight connecting lines between data points from Microsoft Office Excel was used. Figure 6 is not ideal since it was obtained in a short range of pH near neutrality. Despite that, with these data and those on the other plots, the leaching behavior of these

Fig. 5 Concentrations on the leachate from test 1 versus pH

elements might be explained according to the interpretation of Sabbas et al [14]. From Figs. 2 and 3, the availability-controlled mechanism is evident for Co, Cu, Pb and Sb in test 2. On the other hand, Zn, Ni, Mn and Fe show a solubility-controlled leaching behavior typical of amphoteric metals (Zn) and cationic and non-amphoteric metals (Ni, Mn and Fe).

Comparison of results with legal criteria

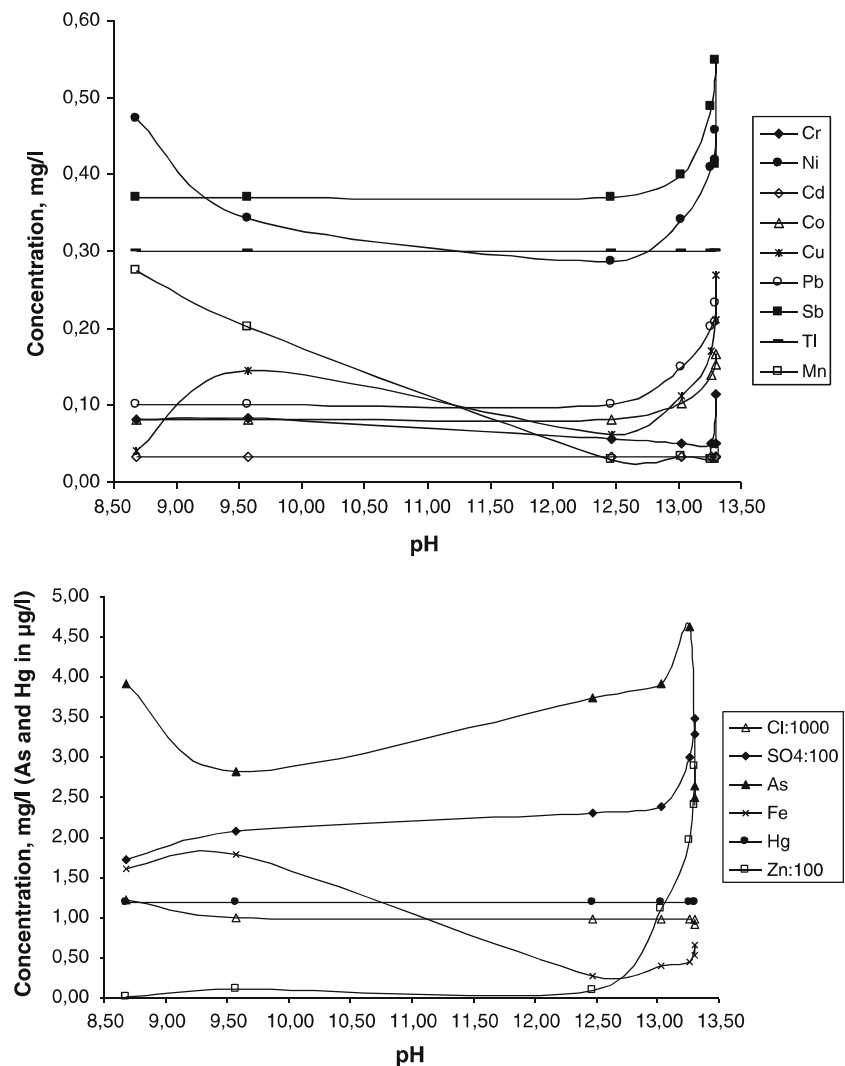
Decision 2003/33/CE [32] establishes criteria for waste acceptance in each landfill type—inert, non-hazardous and hazardous. These criteria are based on both the characteristics of the waste and in the leaching limit values for several components as well. Leachate testing should be performed following EN 14405 or EN 12457/1-4 with three

different L/S ratio (0.1, 2 and 10 l/kg), using deionized water, and each member state must define which L/S ratio to use. In Portugal, the ratio L/S of 10 l/kg was adopted and so it is the one considered in the present analysis. Decision 2003/33/CE does not establish legal limits for Co, Mn, Tl and Fe.

Comparing values obtained with the limits stated in the Decision 2003/33/CE (see Table 3), despite the fact that leaching solution is a real landfill leachate and not deionised water, one can conclude that the values of Cr, Ni and chloride in test 1 and Sb in test 2 exceed the legal limit for inert wastes. Additionally, the value of Zn exceeds the legal limit for hazardous wastes in test 2.

This information may be useful for further studies and assessments of the potential impact of battery landfill disposal and life-cycle assessment.

Fig. 6 Concentrations on the leachate from test 2 versus pH



Conclusion

The influence of alkaline batteries on the composition of leachate from an MSW landfill varies with their integrity state. When the batteries are damaged, pH increases sharply and quickly as a result of leachate contact with the batteries, and increases smoothly and more slowly when the batteries are undamaged. The density and conductivity of the leachate do not change significantly when batteries remain intact, but increase substantially when damaged batteries are contacted by leachate under low *L/S* ratio.

If the batteries have been damaged, Fe, Cr, Mn, Ni and As in the leachate decreases after early contact. This is due to the formation of poorly soluble hydroxides given the high pH caused by the dissolution of KOH from the batteries. At the same time, sulphate concentration increases, as well as that of Co, Cu, Pb, Sb, Zn; the latter increases mainly at the initial phase of electrolyte dissolution, due to complexation in an anionic form as $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. A slight

increase in the concentration of chloride can also take place when the coating of PVC starts to deteriorate, which will happen at the latter stages of contact between leachate and batteries.

With undamaged batteries there will be only a small increase in the concentration of Fe, Cr, As, Mn and Ni in the first fractions of leachate contact, and it is expected that sulphate, Co, Cu, Pb, Sb and Zn in the leachate generally does not change their respective concentrations. Even with damaged batteries the availability-controlled mechanism is the main leaching mechanism for Co, Cu, Pb and Sb, while the solubility-controlled mechanism typical of amphoteric metals applies to Zn; on the contrary, the cationic behavior of non-amphoteric metals is the most adequate to explain Ni, Mn and Fe dissolution.

Despite the differences between the experimental procedure used in this work and the one stated in the European Landfill Directive, the comparison of results obtained regarding legal limits showed that the cumulative amount

Table 3 Comparison of the values obtained with the limits stated on Decision 2003/33/CE for $L/S = 10$ l/kg

Substance (mg/kg dry weight)	Cumulative amount in the leaching solution at L/S ratio of 10 l/kg		Legal limit of Decision 2003/33/CE for L/S ratio of 10 l/kg (mg/kg dry weight)		
	Test 1	Test 2	Inert	Non-hazardous	Hazardous
As	0.063	0.031	0.5	5	25
Cd	0	0	0.04	2	5
Cr	2.4 ^a	0.63 ^a	0.5	20	70
Cu	0	0.64	2	50	100
Hg	0	0	0.01	0.5	2
Ni	4.4 ^a	3.5 ^a	0.4	10	40
Pb	0	0.18	0.5	10	50
Sb	0	0.45 ^a	0.06	0.7	5
Zn	2.9	223 ^b	4	50	200
Sulphate	6.5	1783	1000 ^c	20000	50000
Chloride	10898 ^a	9636 ^a	800	50000	25000

^a Value obtained is above the regulatory limit for inert waste and below the regulatory limit for non-hazardous waste

^b Value obtained is above the regulatory limit for hazardous waste

^c If the waste does not meet these values for sulphate, it may still be considered as complying with the acceptance criteria if the leaching does not exceed 6000 mg/kg at $L/S = 10$ l/kg, determined either by a batch leaching test or by a percolation test under conditions approaching local equilibrium

of Zn in the leaching solution caused by contact with damaged batteries can exceed the legal limit for hazardous waste landfilling.

References

- European Union (2008) Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union 22.11.2008, L312/3–L312/30
- Almeida MF, Xará S, Delgado J, Costa C (2009) Laboratory study on the behavior of spent AA household alkaline batteries in incineration. Waste Manage (Oxford) 29:342–349
- Xará S, Delgado J, Almeida MF, Costa C (2009) Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries. Waste Manage (Oxford) 29:2121–2131
- Guerra RNG (2008) Leaching studies of spent zinc–manganese alkaline batteries with sulfuric acid. Adv Mater Forum IV(587–588):763–767
- El-Nadi YA (2007) Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO_2 –Zn dry cell batteries. J Hazard Mater 143(1–2):328–334
- De Michelis I (2007) Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc–carbon spent batteries. J Power Sources 172(2):975–983
- Souza (2001) Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. J Power Sources 103(1):120
- Sonmez MS, Kumar RV (2009) Leaching of waste battery paste components. Part 1: lead citrate synthesis from PbO and PbO_2 . Hydrometallurgy 95(1/2):53–60
- Sonmez MS, Kumar RV (2009) Leaching of waste battery paste components. Part 2: leaching and desulphurization of $PbSO_4$ by citric acid and sodium citrate solution. Hydrometallurgy 95(1–2):82
- Karnchanawong S, Limpiteprakan P (2009) Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste. Waste Manage 29(2):550
- Panero S (1995) Impact of household batteries in landfills. J Power Sources 57(1–2):9
- Agourakis DC (2006) Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column. Química Nova 29(5):960–964
- Slack RJ, Gronow JR, Voulvoulis N (2005) Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. Sci Total Environ 337:119–137
- Sabbas T, Poletini A, Pomib R, Astrup T, Hjelmard O, Mostbauer P, Cappaie G, Magelf G, Salhofer S, Speiserg C, Heuss-Assbichler S, Kleinh R, Lechner P (2003) Management of municipal solid waste incineration residues. Waste Manage (Oxford) 23:61–88
- European Union (2000) Commission Decision of 3 May 2000. Official Journal of the European Communities 6.9.2000, L226/3–L226/24 and amendments
- Duracell (2001) Material safety data sheet (according to 93/112/EEC). Product: Duracell alkaline batteries and ultra alkaline batteries
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008) Division of toxicology and environmental medicine ToxFAQs—Manganese
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005) Division of toxicology ToxFAQs—zinc
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004) Division of toxicology ToxFAQs—copper
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2005) Division of toxicology ToxFAQs—nickel
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008) Division of toxicology and environmental medicine ToxFAQs—chromium
- European Union (2006) Commission Decision of 23 December 2005. Official Journal of the European Union 8.2.2006, L37/1–L37/49
- European Union (2008) Directive 2008/12/EC of the European Parliament and of the Council of 11 March 2008. Official Journal of the European Union 19.3.2008, L76/39–L76/40

24. European Union (2008) Directive 2008/103/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008. Official Journal of the European Union 5.12.2008, L327/7–L327/8
25. Nederlands Normalisatie-Instituut (1995) Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test. NEN 7343
26. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation (1992) Standard methods for the examination of water and wastewater. Gravimetric method with ignition of residue. 4500-SO₄²⁻ C., Washington DC
27. Basset J, Denny R, Jeffery G, Mendham J (1981) Análise inorgânica quantitativa (quantitative inorganic analysis), Editora Guanabara, S.A., Rio de Janeiro
28. United States Environmental Protection Agency (USEPA) (1982) Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods SW846. Method 7000A—atomic absorption methods, 2nd edn, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC
29. Pourbaix M (1974) Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE, CEBELCOR, Belgique
30. Almeida MF, Xará S, Delgado J, Costa C (2006) Characterization of spent AA household alkaline batteries. Waste Manage (Oxford) 26:466–476
31. Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH (2002) Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. Crit Rev Environ Sci Technol 32(4):297–336
32. European Union (2003) Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC (2003/33/EC)

CAPÍTULO 5

RECICLAGEM DE PILHAS ALCALINAS

Resumo

A legislação europeia estabelece taxas de recolha e determina que todas as pilhas e acumuladores identificáveis recolhidos sejam sujeitos a tratamento e reciclagem.

Devido à inexistência em Portugal de instalações de reciclagem de pilhas alcalinas, as pilhas aí recolhidos foram enviados para a Áustria e França e actualmente é ponderado o seu envio para Espanha. O trabalho apresentado neste capítulo tem como objectivo determinar os potenciais impactos ambientais associados à gestão de pilhas alcalinas domésticas usadas desde a sua recolha em Portugal continental até à reciclagem no exterior do país.

São considerados três processos de reciclagem alternativos: em Áustria (A), França (F) e Espanha (S). O sistema em estudo, desde a recolha das pilhas em Portugal continental até à reciclagem no exterior, inclui os processos complementares necessários, desde a produção das caixas para a recolha e/ou transporte e, para facilidade de análise e interpretação, foi dividido em: (i) produção dos pilhões; (ii) distribuição dos pilhões vazios; (iii) recolha e triagem das pilhas; (iv) transporte internacional para reciclagem e (v) reciclagem das pilhas. Foram também quantificados os materiais recuperados.

Foi utilizada a metodologia de ACV e o método de avaliação de impacto Eco-Indicator 99, versão “Hierarchist” com duas opções, com e sem a inclusão das emissões de longo prazo. Este método considera três categorias de danos: Saúde Humana, Qualidade do Ecossistema e Recursos, agrupando 11 categorias de impacto.

Para a Qualidade do Ecossistema, verifica-se uma preponderância do impacto dos processos de reciclagem F e S em relação a todos os outros processos e em particular em relação ao processo de reciclagem de Áustria. Depois destes, o impacto da produção dos pilhões é o mais significativo seguido do do transporte internacional das pilhas para Áustria. Para a Saúde humana há uma preponderância do impacto do processo de reciclagem S, seguido pelo de F, do transporte para a Áustria e só depois do impacto do processo de reciclagem A. Para os Recursos, o impacto do processo de reciclagem S é superior ao de A e este é superior ao de F. O transporte apresenta um impacto expectável (o mais elevado para Áustria e o mais baixo

para Espanha), mas para Áustria e para França é maior do que o impacto do próprio processo de reciclagem.

Em termos globais, o sistema F é o mais negativo em termos de Qualidade do Ecossistema e S é o pior em termos de Saúde Humana. Nestas duas categorias de danos o sistema A é o melhor, mas o pior na categoria danos Recursos, em que F é o melhor sistema. Se os materiais recuperados forem considerados neste balanço, a vantagem ambiental do sistema A é clara.

Life cycle assessment of alternatives for recycling abroad alkaline batteries from Portugal

Susana Xará · Manuel Fonseca Almeida · Carlos Costa

Received: 16 November 2013 / Accepted: 18 April 2014 / Published online: 8 May 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract

Purpose The European legislation establishes collection rates and states that all identifiable batteries must undergo treatment and recycling. Due to the inexistence in Portugal of recycling plants for alkaline batteries, those collected there have been sent to Austria and France, and currently, it is pondered to send them to Spain. This study aims to know the potential environmental impacts associated with the management of spent domestic alkaline batteries from collection in continental Portugal to recycling abroad.

Methods Three alternative recycling processes are considered: in Austria (A), France (F) and Spain (S). The system in study, from battery collection in continental Portugal to recycling abroad, includes complementary processes necessary for this circuit such as the production of boxes for battery collection and/or transportation and, for easiness of analysis and interpretation, is divided into: (i) container manufacture; (ii) distribution of empty containers; (iii) battery collection and sorting; (iv) international transport for the recycling; and (v) battery recycling. Recovered materials were also quantified. The LCA methodology and the method of impact assessment Eco-indicator 99, Hierarchist version, with two options, with and without inclusion of long-term emissions, were used. This method considers three damage categories: human health, ecosystem quality and resources, which group 11 impact categories.

Results and discussion For ecosystem quality, there is a preponderance of the impact of recycling processes F and S regarding all other processes and, in particular, regarding recycling process A. After these, the container production impact is the most significant followed by the transport to Austria. For human health, there is a preponderance of the impact of recycling process S followed by the impact of F, and then of the transport to Austria and, only after, the impact of recycling process A. For resources, process S impact is higher than the one of A and this is higher than system F. The transport shows an expectable impact (highest for Austria, lowest for Spain), but for Austria and for France, it is higher than the impact of the recycling process itself.

Conclusions System F is the most negative in terms of ecosystem quality and S is the worst in terms of human health. In these two damage categories, system A is the best but the worst in the damage category of resources, where F is the best system. If the recovered materials are considered in this balance, the environmental advantage of system A is clear.

Keywords Batteries · Eco-indicator · LCA · Portugal · Recycling · Waste management

1 Introduction

The latest legislation on batteries, accumulators and their waste, Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 (Official Journal of the European Union 2006), transposed into national law by the Portuguese Decree-Law No. 6/2009 of 6 January (Diário da República 2009), establishes as a global goal that the Member States (MS) shall, taking into account the environmental impact of transport, take the necessary measures to maximize selective collection of waste batteries and accumulators and to minimize the disposal of batteries and

Responsible editor: Ivan Muñoz

S. Xará (✉)

Faculty of Biotechnology, Portuguese Catholic University, Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, Portugal
e-mail: sxara@porto.ucp.pt

M. F. Almeida · C. Costa

Laboratory of Process, Environmental and Energy Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

accumulators as mixed municipal waste, with the aim of achieving a high level of recycling for all wasted batteries and accumulators.

To achieve this objective, it establishes that MS should ensure the existence of appropriate collection systems for wasted batteries and accumulators and it defines a minimum collection rate of 25 % by September 26, 2012 (under Portuguese law December 31, 2011) and 45 % by September 26, 2016 (in Portugal, December 31, 2015). Moreover, it also establishes that all identifiable collected batteries and accumulators must undergo treatment and recycling that may be undertaken outside the MS concerned or outside the EU, provided that the transfer complies with the legislation in force. The efficiency levels to be achieved by recycling processes up to September 26, 2011 are defined too (for batteries and accumulators other than lead acid and nickel-cadmium batteries, the minimum recycling efficiency level is 50 % by mass).

The main objective of this Directive is to minimize the negative impact of batteries and accumulators and their waste on the environment, thus contributing to the protection, preservation and improvement of its quality (Official Journal of the European Union 2006). The interest for this subject has led to studies on the impact of management alternatives for spent batteries in many European countries such as in the UK (ERM 2006), Belgium (Briffaerts et al. 2006) and the Netherlands (AOO 2002a; 2002b). Also the European Commission has promoted studies in this area (European Commission 2009).

In Portugal, the collection of portable batteries started in the last quarter of 2003 (Ecopilhas, www.ecopilhas.pt), and by early 2010, Ecopilhas—Sociedade Gestora de Resíduos de Pilhas e Acumuladores, S.A., was the only management entity of an integrated system for portable batteries (Portuguese Environment Agency, www.apambiente.pt). It is a non-profit corporation, formed by the major producers and importers of batteries and accumulators that operate in the Portuguese market, and it has the function of ensuring the sustainability of the integrated system, managing a set of operations that perform separate collection, temporary storage, sorting and recycling (Ecopilhas, www.ecopilhas.pt). In 2007, batteries started to be sorted in Portugal. By 2008, Ecopilhas sent the alkaline batteries for recycling to Fernwärme Wien, Austria (Ecopilhas, personal communication). Since the early 2009, the batteries were sent to the recycling plant Valdi in Feurs, France (Ecopilhas, personal communication), where in 2011, a serious accident took place which led to the temporary shutdown of this unit. Subsequently, sending the batteries to Spain began to be considered in Portugal as an alternative (Ecopilhas, personal communication). So far, there are no battery recycling plants implemented in Portugal.

This study aims to know the potential environmental impacts associated with spent domestic alkaline battery

management from the collection stage in continental Portugal to recycling abroad, including in this analysis the complementary processes necessary as the production of boxes for the collection and/or transportation. Three alternative countries and recycling processes are considered: Austria, France and Spain. The year of 2007 was used as reference since it is the last one for which statistics and more detailed information on the management of these wastes are available.

Although the legislation just refers to recycling efficiencies to be achieved, taking into account that the Directive aims to minimize the negative impact of batteries and their waste in the environment and since there are many alternative processes, all out of Portugal, it makes sense to compare them in environmental terms for a more supported decision. The methodology used in this study is the life cycle assessment according to ISO 14040 (ISO 2006a) and ISO 14044 (ISO 2006b). Outside the scope of ISO, we have extended the impact assessment analysis to the damage categories established by Eco-indicator. The description that follows fulfils the requirements of these standards with the limitations, in length, inherent to a scientific paper. Obviously, the economic aspect plays an important role too, but it was not included in this analysis.

2 Goal and scope definition

2.1 Goal definition

The purpose of this study is to assess the potential environmental impact associated with the management of spent domestic alkaline batteries from collection in continental Portugal to recycling abroad. Three alternative processes for recycling are considered in Austria, France and Spain.

The results of the study and the information developed to carry it out (in particular, the screening of the processes covered and the identification and quantification of associated resources and emissions) have various applications. On one hand, it will enable to know the magnitude of the potential environmental impact of a system that includes the entire circuit from the collection of spent batteries in continental Portugal up to sending them for recycling abroad. This impact will be evaluated in terms of various environmental issues defined by impact categories taking into account the different processes included in the system. Thus, it will also be possible to compare the contribution of each process for the overall impact of the system, by category of impact and, therefore, to identify the processes with higher and lower impact. On the other hand, it will allow comparing the environmental performance of the three alternatives for recycling batteries, taking into account the mentioned environmental issues, which may therefore constitute a scientific support for deciding the best option for recycling this waste. Additionally, it will enable to

identify the most significant environmental aspects and, consequently, the environmental advantages and disadvantages of each alternative, allowing for the identification and definition of opportunities for improving the environmental performance for each of them.

This study is intended to be useful to all those interested in knowing the potential environmental impact of recycling alternatives of the studied batteries and, particularly, to members of entities involved in the definition of environmental policies and the management of these wastes. It may be also useful for all those involved in these alternatives, such as professionals from the entities related to the different processes included in the study, i.e. from the manufacture of the boxes for battery collection to the recycling process itself, so they may know the environmental advantages and disadvantages (opportunities for improvement) of the processes. Since this study is part of a research project, it is expected that its results will be used in comparative statements for public disclosure, particularly in technical and scientific communications.

2.2 Scope definition

2.2.1 Systems under study

The use of LCA in waste management is an application of this technique to a specific part of the life cycle of products. Thus, one may consider that the life cycle for the system under study begins with battery deposition/delivery by the consumer and ends when the emissions associated with the final destination of these batteries are an integral part of the environment and their resources are recovered.

Three alternative processes for recycling the batteries are considered; thus, three systems are defined:

System A: Recycling in Austria (Fernwärme Wien)

System F: Recycling in France (Valdi)

System E: Recycling in Spain (Recupyl)

As will be seen later, the only difference among these three systems is the recycling process itself, as well as the resulting products, and, obviously, the transport phase of the batteries to each recycling plant. The whole process of collection, including the production of the boxes used for deposition/delivery and/or transport of the batteries to the sorting plant, is the same for all three systems.

2.2.2 Disposal/delivery of batteries by the consumers and the circuits for selective collection

The system begins with battery deposition/delivery by the consumer in specific selective deposition places for subsequent collection by the competent authority (in the reference year of this study, the spent battery management, and so, the

collection step were the responsibility of Ecopilhas). There are three types of disposal sites that are associated with the three channels of separate collection (Ecopilhas, personal communication):

- Kerbside bins and drop-off centres, with collection via municipal waste management systems
- Hyper- and supermarkets
- Eco-partners (other entities, retailers and institutions)

When deposition occurs in a Kerbside bin or drop-off centre, the local collection responsibility belongs to the respective municipality (being carried out by itself or by a contracted entity). It is only after packing the collected batteries in boxes provided and having them in temporary storage that Ecopilhas makes the collection.

The hyper- and supermarkets are required to have at their facilities, in a well-identified and accessible site, specific containers to accept from the final consumer the batteries and accumulators of the types they market. Boxes for selective deposition are provided to them free of charge and collection is ensured at appropriate intervals provided that the amount is not less than 100 kg.

The eco-partners are public or private entities directly or indirectly involved in the consumption of batteries and accumulators that want to collaborate in the collection of spent batteries and accumulators. Included in this category are retailers (tobacconists, jewellery and watch shops, photography, household appliances, audio visual equipments, toys and informatics materials shops and others), public administration bodies, schools and universities, hospitals, health centres, clinics and rehabilitation centres among others. In the case of eco-partners, the operation is similar to the previous one, with boxes provided and their collection performed whenever the amount of batteries exceeds 100 kg.

The amount of batteries collected varies by region of Portugal; therefore, it was assumed in this study to be similar to its average between 2004 and 2007. With this purpose, the country was divided into the following five regions: Lisbon Region (LR); Littoral (LT), Porto Region (PR); Northern Interior (NI); Algarve (AI); and Southern Interior (SI).

2.2.3 The containers for spent battery collection (Ecopilhas, personal communication)

The containers for spent battery collection, known as 'pilhões', are provided by Ecopilhas (Fig. 1) and are produced in Portucel Embalagem-Albarraque, a company of the Europac Group.

The container itself has an approximate capacity of 25 kg of batteries and consists of two corrugated outer and inner boxes. The boxes are made from double corrugated board produced in the same plant, using paper raw material from



Fig. 1 Container for spent battery collection, consisting of inner and outer boxes (pilhões, in Portuguese)

Portuguese, Spanish and French paper mills belonging to the same Europac group. The inner box is made from brown liners and recycled flutings and the outer one, that is printed, is made from white liners and recycled semi-chemical and flutings. The inks used for printing are water-based and come from an Iberian company. In some cases, particularly in hypermarkets and supermarkets, the boxes are placed on supports (displays) also made from corrugated board. These pieces were considered marketing elements and, therefore, are not taken into account in the present study.

For expedition, the boxes are placed on pallets, banded and filmed, respectively with polyester strips from a multinational company and stretch film, suitable for packaging systems, purchased from a national company. These boxes are transported directly to the postal service located at the Supplier Market of Lisbon Region (known as MARL), by national transportation companies contracted by Portucel Embalagem, in vehicles of variable capacity. From there, they are dispatched to the various entities of collection, according to the orders provided by Ecopilhas.

2.2.4 The battery collection

Before the collection by Ecopilhas, the full containers can be packed on pallets that are involved in plastic wrap. Each pallet has a capacity of 36 containers making a total of 900 kg to 1 t of batteries per pallet.

The pallets are made available by the entities receiving the batteries and usually are already used Europallets, also from the transport of batteries for recycling. The collection of batteries, properly packed and eventually palletized, is not scheduled.

Each receptor entity contacts Ecopilhas when a collection wants to be made. For example, a particular municipal solid waste (MSW) management system can ask to collect two pallets with containers. The minimum collection amount is 100 kg (four boxes). When Ecopilhas has a certain number of requests, it contacts the transportation company that defines the circuit and the type of transport to be used, typically a truck (large or small, depending on the load to be collected). After collection, the batteries are sent for a temporary storage unit located in Lisbon where the full boxes are palletized and filmed before being transported to the sorting unit (Ecopilhas, personal communication).

2.2.5 The battery sorting in Resitejo and their packing for transport to the recycling unit (Resitejo, personal communication)

From the temporary storage in Lisbon, the batteries are sent to a sorting unit, specific for this purpose, located in the premises of the MSW management entity Resitejo, located in Chamusca (Ecopilhas, www.ecopilhas.pt). In this unit, the manual sorting takes place and the batteries are temporarily stored before being sent for recycling. Batteries arrive by truck, packed in boxes, palletized and filmed. The load of each truck, approximately 20 t of batteries, will be sorted in approximately one week and a half.

Upon arrival, a forklift truck transports the loaded pallets to the place of sorting (very short distance) and there the operators open the boxes. A conveyor belt feeds the silos and from there to the sorting operation. The batteries pass through a giant sieve where button batteries are separated. The others are manually sorted by visual identification of the chemical system. After sorting, the batteries are separately packed in plastic big bags, but the alkaline and zinc/carbon batteries are packed together.

Each big bag takes about 1,000 kg of batteries and is placed on a pallet for road transport, by truck, to the recycling plant. Each truck carries 22 big bags each time. The empty containers and palletizing films are sent for the MSW sorting unit of Resitejo where they are incorporated in the lots of material to recycle. The pallets are reused.

2.2.6 The battery recycling in Austria (*Fernwärme Wien, personal communication; European Commission 2009*)

The Fernwärme Wien battery recycling plant (FWW-BR plant) is situated at Fernwärme Wien's hazardous waste incineration plant Simmeringer Haide, Vienna. The Simmeringer Haide plant incinerates 100,000 ton per year (tpy) of hazardous industrial waste and 180,000 tpy of sewage sludge.

The FWW-BR plant processes about 3,000 tpy of spent batteries on base of a 7,000-hour per year (hpy) continuous operation. Fed batteries are mainly zinc carbon batteries, alkaline batteries and mixtures. As mercury is removed in the process, there is no limitation in the mercury content of the fed batteries. However, button cells and accumulators are separated beforehand and not fed to the FWW-BR plant.

The delivered batteries are dumped into a feeding bin (see Fig. 2). Via dosing belt conveyors and a vertical conveyor, the batteries are continuously fed into a rotary kiln. Ignited by small amounts of fuel oil, the batteries are treated at temperatures of approximately 650 °C for about 1 h. During this process, the spent batteries disintegrate; carbon, zinc and manganese are oxidised; and heavy metals leave the kiln with the dust fraction of the flue gas.

After exiting the rotary kiln and passing the post-combustion and separation chambers, the remaining dry bulk material is discharged using a cooling screw. The cold material is then fed to a shredder by a bucket elevator. The shredded solid material is separated into a fine and a coarse fraction using a sieving machine. The coarse fraction is further separated by a magnetic separator into a magnetic (scrap metal) and a non-magnetic fraction (zinc/manganese oxide).

The off-gas passes a hot cyclone to remove most of the entrained solids and is then cleaned in a three-stage flue gas treatment system. As, because of the low temperature, combustion might not have been complete, and the off-gas contains hazardous components such as mercury, the off-gas of the FWW-BR plant is fed into one of the hazardous waste rotary kilns for final post-combustion at 1,200 °C. Afterwards, it passes the same multi-stage gas cleaning system including an electrostatic filter, scrubbers, activated coal filter and nitrogen oxide removal (SCR) as the flue gas out of the main hazardous waste treatment plant for final cleaning. This plant interconnection ensures that all emission limit values given by legal regulations can be met.

The process water used in the scrubbers of the FWW-BR plant is continuously substituted by fresh water. The wastewater is collected by the wastewater collection system from where it is pumped into the wastewater treatment station of the hazardous waste incinerator and treated together with the mainstream by stepwise precipitation using iron chloride, lime and TMT 15.

The scrap is sent to one of the Austrian steel plants. To separate clean scrap, two powder fractions are produced both

containing a similar percentage of zinc and manganese that are further processed in a Waelz kiln process where zinc is recovered for use in the metal industry and a vitreous slag is formed which can be used in underground construction.

2.2.7 The battery recycling in France (*European Commission 2009; ERM 2006; Briffaerts et al. 2006*)

VALDI is a France-based recycling company, specialised in refining ferrous alloys and recycling batteries. VALDI Feurs mainly recycles used ZnC, Zn air and alkaline batteries (Hg <500 ppm), but also by-products from metal processing and mineral by-products. Total capacity is 12,000 tpy. Batteries larger than 5 cm are treated at VALDI Le Palais. Mixed streams of used batteries are accepted by VALDI Feurs. In total, more than 90 % of the batteries, offered for treatment, are effectively recycled by VALDI Feurs. Other battery types are sorted out and are sent to specialised recyclers.

At VALDI Feurs, batteries are added to liquid steel in an electric arc furnace, technically similar to the steel production from steel scrap (Fig. 3). Additives are lime and reducing agents (carbon waste, FeSi waste and other waste streams) used according to their availability as wastes with a negative price. The lime is needed for the slag thermodynamic balance. The reducing agents are needed to reduce Mn and Zn oxides and to carburize the FeMn charge.

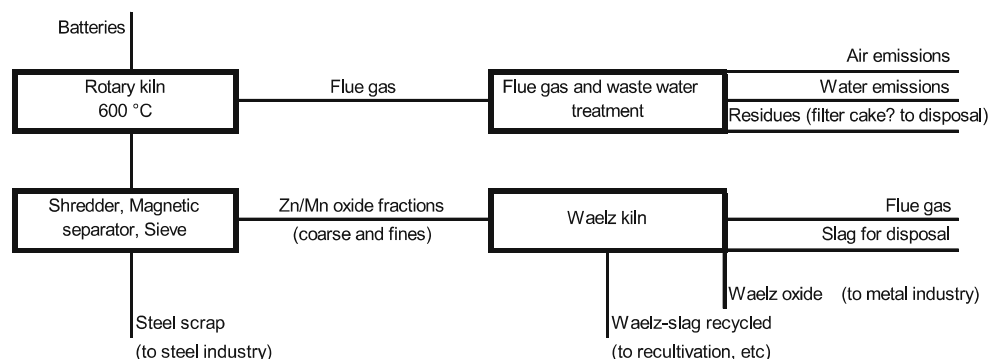
Through the melting process, a thermal separation of volatile metals (zinc, mercury, cadmium, lead) from the ferrous ones is carried out. The gases are treated with active carbon and the zinc is recovered into a powder of zinc oxide (filter dust from the waste gas cleaning) used in the zinc metallurgy and chemical appliances.

Steel, manganese, nickel and copper are melted, yielded and recovered as an iron alloy used in the stainless steel industry. The mineral part called the slag is tapped separately, vitrified and is used as ore manganese substitute. The sold slag is used to produce a silico-manganese mix (which can be used as a deoxidiser and an alloying element in steel).

2.2.8 The battery recycling in Spain (*European Commission 2009; ERM 2006; Recupyl España, personal communication*)

Recupyl is a development process company located outside Grenoble, France. Different types of patents for recycling of special wastes have been developed by Recupyl. They have patented their alkaline and saline (AlMn, ZnC, ZnO) battery recycling process, called the RECUPYL™ process. The process uses hydrometallurgy for processing batches of mixed batteries, and the Recupyl industrial recycling plant is authorised to handle all kinds of used batteries.

Initially, batteries are sorted by size and shredded (Fig. 4). The mechanical treatment step that follows sifts and

Fig. 2 Schematic representation of the battery recycling process in Austria

magnetically separates steel, paper and plastics from the shredded batteries, leaving a ‘black mass’.

The black mass is subsequently treated with acid, resulting in a Zn/Mn solution and the separation of mercury and other (non-ferrous) metals. Two alternative steps can then be used to purify the Zn/Mn solution. Using the traditional electrolysis step, zinc is separated from manganese using acid and electricity. Another newly developed purification step enables the separation of zinc and manganese salts.

The flexibility of the Recupyl process allows for various end products, the relative production of which is determined by local demand. The three different end products are:

- Zinc manganese solution via chemical treatment
- Zinc and manganese oxide via electrolysis
- Zinc and manganese salts via the ‘new’ process step

The process considered in the present study runs in Spain (Azuqueca de Henares) and is patented by Recupyl.

2.2.9 System functions

The function of the systems under study is to manage spent batteries from their deposition/delivery by the consumer in continental Portugal to material recovery in a recycling unit outside Portugal.

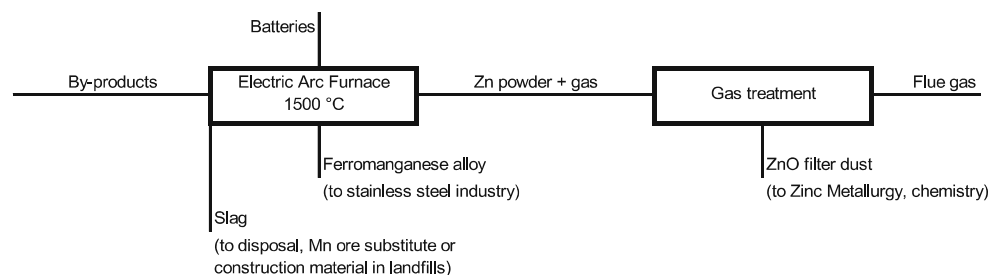
2.2.10 Functional unit and reference unit

In 2007, Ecopilhas collected 477 t of batteries of which 85 to 90 % were alkaline (Ecopilhas, personal communication). Of

these, 97 % were collected in continental Portugal, the geographic collection boundary considered in this study. It was thus considered as a reference in this study the collection and treatment of 400 t of household spent alkaline batteries collected in continental Portugal which corresponds to about 42,553 batteries (assuming an average mass of 23.5 g/battery).

2.2.11 System boundary

Previously, the processes belonging to the systems under study have been described with information collected from the involved entities. The processes that are part of the life cycle of the waste under analysis—household alkaline batteries—from deposition/delivery by the consumer until the emissions resulting from the management of these batteries are an integral part of the environment and some resources are recovered such as those considered in each system and, therefore, in this study. Figure 5 shows the processes considered in this study and their relationships. These are considered within the system boundary: the paper production (P1) for the manufacture of the corrugated cardboard used in the manufacture of the boxes; the transport of paper to the corrugated board manufacturing unit (P2); the manufacture of corrugated board for the inner and outer boxes of the containers (P3); the manufacture of the boxes (P3) and their preparation for dispatch (P4); the container distribution by the battery collection points (P5 and P6); the deposition/delivery of the batteries (P7) and their packing for collection (P8); the production of the stretch film (P15) used in packaging; the battery

Fig. 3 Schematic representation of the battery recycling process in France

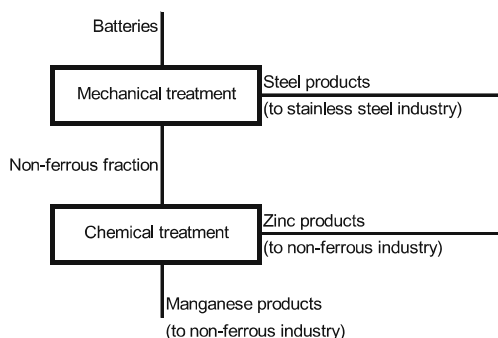


Fig. 4 Schematic representation of the battery recycling process in Spain

collection (P9) and transportation to the temporary storage (P10) and from there to the sorting unit (P11); the sorting process (P12) and the packing and transportation for the alternative recycling units (P13); and the recycling processes themselves (P14).

The production of materials and energy needed by the previous processes are also considered, in such a way that in and out flows of the studied systems are considered elementary. Any exception to this approach is fully justified in the inventory section.

It was considered that the recovered materials in recycling processes are likely to replace virgin materials to be used in other processes, which are identified in the inventory. Thus, in these recycling processes, the environmental benefits associated with this material recovery are accounted for. This accounting is only indicative since one of the most common approaches in LCA studies is not to allocate this environmental advantage to the process in which the material is recovered but to the process where this is used instead of the virgin material.

For easiness of analysis and interpretation, the system was divided into: (i) container manufacture (P1 to P4); (ii) distribution of empty containers (P5 and P6); (iii) battery collection and sorting (P7 to P12 and P15); (iv) international transport for the recycling (P13_A, F and S); and (v) battery recycling (P14_A, F and S). Recovered materials were also quantified.

2.2.12 Data requirements and data quality requirements

Taking into account that the aim of the study is focused on assessing the potential environmental impact of alternatives for recycling spent batteries collected in continental Portugal, the data used must reflect this reality. Thus, in the characterization of each process, real data obtained from the entities involved in the waste batteries management was used. Published data and the Ecoinvent database (Ecoinvent 2010) were used in the inventories. In the latter data, appropriate changes were introduced, particularly in terms of the country's

electricity matrix where each process takes place. These are properly identified.

2.2.13 Allocation procedures

In the present study, allocation procedures were used, particularly in the definition of the inventories of the different processes. These are clearly identified in the reference that supports the inventory of each process or flow.

2.2.14 Impact categories and impact assessment methodology

Taking into account the objective defined for the study, the impact assessment method chosen was that of Eco-indicator 99 (Goedkoop and Spriensma 2000), version Hierarchist. This method models the damages caused by the inventory results and considers three damage categories: (i) human health; (ii) ecosystem quality; and (iii) resources, which group 11 impact categories:

- Damage to human health—caused by emissions of carcinogens, respiratory effects caused by the emission of organic and inorganic substances, damages to human health caused by climate change, human health effects caused by ionising radiation and ozone layer depletion
- Damage to ecosystem quality—caused by ecotoxic emissions, by the combined effect of acidification and eutrophication and by land occupation and land conversion
- Damage to resources—caused by extraction of minerals and fossil fuels

This method was chosen because it includes the environmental issues (impact categories) that we consider important to take into account in the type of system we are studying. Additionally, it is a very well-known and well-accepted method by the scientific community. The results are presented for each impact category.

Two available options were considered: without and with inclusion of long-term emissions (i.e. emissions that occur after 100 years) thus allowing to verify their contribution in the overall impact. In the latter case, the long-term emissions are evaluated as current emissions, i.e. the characterization factors used are the same. The long-term emissions should not be confused with the long-term effects of current emissions (Hischier et al. 2010).

2.2.15 Interpretation

To meet the defined objectives (Section 2.1), the interpretation includes the following: the analysis of the potential environmental impact of each system (i.e. each recycling alternative) with emphasis on the comparison of the contribution of all processes included in that system; the comparison of the

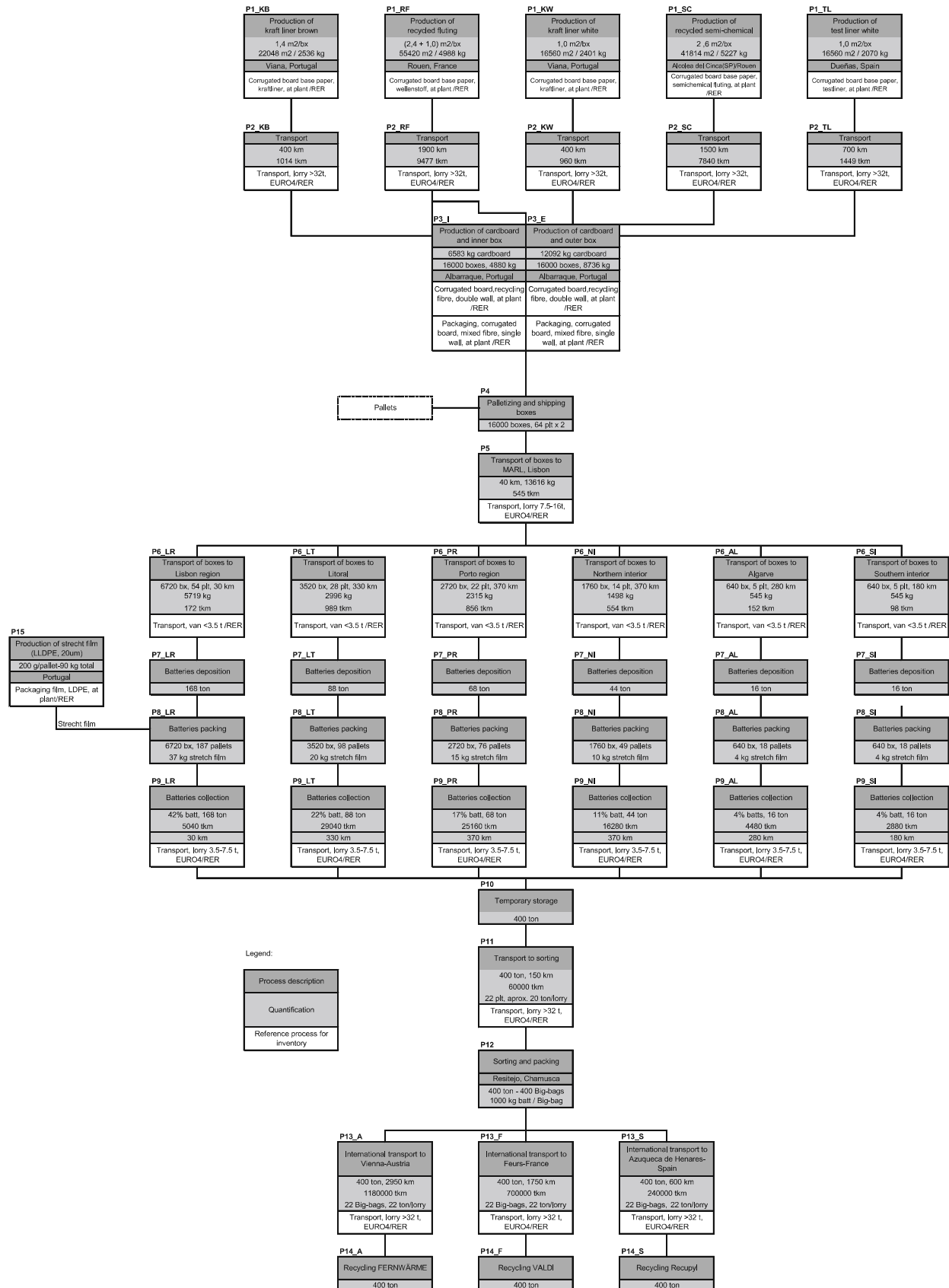


Fig. 5 Schematic representation of the processes considered in the study and their relationships

impact of the recycling processes themselves; and also, the impacts avoided by materials recovered in each system. This analysis is done for each damage category and also for the different impact categories (Section 2.2.14) in order to determine the effect of each recycling alternative and of the different processes in each environmental issue. In this analysis, the weaknesses of each system will be identified and the opportunities for improvement that can be set are seen here. Whenever possible, these impacts will be backtracked to the inventory, trying to identify the substances that most contribute to the results that were identified as upgradable.

2.2.16 Assumptions, value choices and optional elements

Given the complexity of the studied systems and processes involved, to carry out the present study, a number of assumptions that are clearly presented in the inventory section were made. A sensitivity analysis was conducted in order to analyse the importance of long-term emissions. For that, the results obtained including or excluding these emissions were compared (see Section 2.2.14).

2.2.17 Limitations

The characterization of the systems under study, their analysis in terms of inventory, the impact assessment and the interpretation are associated with the assumptions mentioned above. Thus, in relation to the limitations of the study, it could only be added that its result relates to the systems described in this work taking into account the assumptions referred and the knowledge limitations reflected in the databases and in the impact assessment methods used.

2.2.18 Type of critical review

Since the present study involves the comparison of battery management alternatives and it is planned to publish their results, the critical review was conducted by the co-authors of this research paper. The scope of this review is the overall study. This revision meets the requirements established in the standards.

3 Life cycle inventory

For each system under study, data for description and characterization and of all the processes identified within its boundary were collected. This characterization includes the identification and quantification of the input and output flows and the following categories of data had been considered:

- Inputs of energy, raw materials and auxiliaries
- Products, co-products and waste
- Emissions to air, discharges to water and soil

Primary and secondary data were used. In addition to all the information necessary to the description of the battery circuits, the characterization data of the battery collection processes, the manufacture of the boxes and the battery recycling process in Austria were collected directly in the companies involved (primary data). For the remaining recycling processes, published data (secondary data) was used. For the inventories of transport processes and materials and energy production, the Ecoinvent database was used (Ecoinvent 2010).

The calculations necessary to validate the collected data, to relate the data with the unit processes and with the reference flows of the functional unit were carried out. In the succeeding text, the assumptions and data used to conduct the inventory life cycle of each system (Fig. 5) are presented.

For easiness of analysis and interpretation, as previously mentioned, the system was divided into five sub-systems: (i) container manufacture, (ii) distribution of empty containers, (iii) battery collection and sorting, (iv) international transport for the recycling and (v) battery recycling. Recovered materials were also quantified.

3.1 Container manufacture (P1 to P4)

This sub-system includes the production of the different papers (P1) required for the manufacture of the corrugated board to be used in the manufacture of the boxes (kraftliner brown, recycled fluting, kraftliner white, semi-chemical recycled and testliner white) and their transport (P2) to the plant where the manufacture of cardboard and boxes will take place (P3). Once produced, the boxes are packed on pallets, banded with polyester tape and filmed for dispatch (P4). Table 1 indicates the inputs of the processes, the source of data for inventory and the assumptions.

3.2 Distribution of empty containers (P5 and P6)

The boxes, produced in Portucel Albarraque, are transported to the post office services of MARL (P5, Fig. 5). From there, the boxes are dispatched for the different recipients (P6, Fig. 5). The inputs of the processes, the source of data for inventory and the assumptions are shown in Table 1.

3.3 Battery collection and sorting (P7 to P12 and P15)

The distribution of the amount of alkaline batteries deposited in each region (P7, Fig. 5) was estimated based on information

Table 1 Inputs, source of data for the inventory and assumptions for the manufacture of containers, distribution of empty containers and battery collection and sorting processes

Inputs	Amount	Source of inventory data
Container manufacture processes		
Production of kraftliner brown ^a	2,536 kg ^b	Corrugated board base paper, kraftliner, at plant/RER (Hischier 2007)
Production of recycled fluting ^a	4,988 kg ^b	Corrugated board base paper, wellenstoff, at plant/RER (Hischier 2007)
Production of kraftliner white ^a	2,401 kg ^b	Corrugated board base paper, kraftliner, at plant/RER (Hischier 2007)
Production of recycled semi-chemical ^a	5,227 kg ^b	Corrugated board base paper, semi-chemical fluting, at plant/RER (Hischier 2007)
Production of testliner white ^a	2,070 kg ^b	Corrugated board base paper, testliner, at plant/RER (Hischier 2007)
Transport of kraftliner brown	1,014 tkm ^c	Transport, lorry >32 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Transport of recycled fluting	9,477 tkm ^c	Transport, lorry >32 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Transport of kraftliner white	960 tkm ^c	Transport, lorry >32 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Transport of recycled semi-chemical	7,840 tkm ^c	Transport, lorry >32 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Transport of testliner white	1,449 tkm ^c	Transport, lorry >32 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Production of cardboard and inner box, Albarraque, Portugal	4,880 kg	Corrugated board, recycling fibre, double wall, at plant/RER (Hischier 2007) and packaging, corrugated board, mixed fibre, single wall, at plant/RER ^d
Distribution of empty containers		
Transport of boxes to MARL, Lisbon	545 tkm ^e	Transport, lorry 7.5–16 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Transport of boxes:	— ^{e, f}	Transport, van <3.5 t/RER (Spielmann et al. 2007)
Lisbon Region	172 tkm	
Littoral	989 tkm	
Porto Region	856 tkm	
Northern Interior	554 tkm	
Algarve	152 tkm	
Southern Interior	98 tkm	
Battery collection and sorting		
Battery collection:	— ^g	Transport, lorry 3.5–7.5 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Lisbon Region	5,040 tkm	
Littoral	29,040 tkm	
Porto Region	25,160 tkm	
Northern Interior	16,280 tkm	
Algarve	4,480 tkm	
Southern Interior	2,880 tkm	
Transport to sorting	60,000 tkm ^h	Transport, lorry >32 t, EURO4/RER (Spielmann et al. 2007)
Production of stretch film	90 kg ⁱ	Packaging film, LDPE, at plant/RER (Hischier 2007)

^a Based on information from the company responsible for the manufacture of the boxes (Portucel Embalagem, personal communication; Europac Group, 2012), it was considered that the kraft papers are being produced in Viana, Portugal; the recycled fluting produced in France; and the testliner white produced in Spain. The semi-chemical paper is imported from Spain or France

^b With the plank area required for each box (Portucel Embalagem, personal communication) and assuming a cutting edge of 40 mm, a corrugator loss of 3 % and a take-up factor of 1.20 to flute E and 1.325 to flute B (FEFCO 2006), the required area of each paper was calculated, and with its grammage (Portucel Embalagem, personal communication), the required amount of each paper, in mass, was also calculated. In losses, parings of small cuts existing in the box were also accounted for (by the difference in mass between the plank used for the manufacture of the box and its final mass)

^c Transport distances were calculated using the Google Maps (<https://maps.google.com/>)

^d In the cardboard manufacture, the paper inventory and its transport were excluded (already previously considered in P1 and P2). The electrical matrix considered was the one from Portugal, whose inventory was also obtained from the Ecoinvent database (Frischknecht et al. 2007). For the manufacture of the boxes, neither the cardboard (already considered separately) nor the transport (since it does not exist because the boxes are produced in the same unit that produces the cardboard) was considered. The transportation was also not considered for auxiliary materials since this information was not available. The electrical matrix has been changed to the one of Portugal. The printing ink was considered as it is in the Ecoinvent process and polyethylene used for packing the boxes, too (despite being slightly lower than estimated). As in the production process of the boxes in Ecoinvent, a packaging system is considered, and since there is no detailed information about the system used in the studied boxes, no changes were introduced

^e In the load, only the mass of boxes was considered

^f Taking into account the amount of batteries collected in 2007 in each region, LR, LT, PR, NI, AI and SI (see Section 2.2.2), the number of boxes to be sent was calculated. Since most of the batteries are collected by municipal authorities responsible for the MSW management, it was considered that the transport distance of the boxes (whether empty or full) would be the average distance between Lisbon and the sorting plant of the MSW management entity of each region. In 2007, Portugal had 29 MSW management systems and only one had no sorting plant (Portuguese Environment Agency 2007); therefore, the distance from the location of its head unit was considered in the calculation

^g Transport distances considered were the same as for transportation of the empty boxes. In the load, only the mass of batteries was considered

^h Each truck carries 22 pallets with about 20 t of batteries (each pallet packs 36 boxes with about 25 kg of batteries each). The distance of transportation was calculated with the tool available in Google Maps (<https://maps.google.com/>). In the load, only the mass of batteries was considered

ⁱ The consumption of stretch film used in palletising the full boxes was estimated based on information obtained from one of the entities of MSW management that is involved in the collection of waste batteries (Lipor, personal communication)

provided by Ecopilhas (www.ecopilhas.pt) and corresponds to the average between 2004 and 2007. The box and film consumption was considered according to the amount of collected batteries. The full boxes are transported from each collection point to the Ecopilhas temporary storage located in Lisbon (P9). From the temporary storage (P10), batteries are transported by a large capacity truck to the sorting unit (P11). The sorting process (P12) occurs in a specific sorting unit located on the premises of the Resitejo in Chamusca (Section 2.2.5). Due to the lack of information, no consumables in the sorting unit were considered. Results from this process are the boxes, the stretch film and the pallets. The pallets are reused and the boxes and the film are sent for recycling. These are not further analysed. The inputs of the processes, the source of data for inventory and the assumptions are shown in Table 1.

3.4 International transport to recycling (P13)

The batteries are transported from the sorting unit to the recycling plant by truck. Each truck carries 22 pallets, i.e. about 22 t of batteries (Resitejo, personal communication). Transportation distances were calculated with the tool available in Google Maps (<https://maps.google.com/>). The source of data for the inventory of transportation was the Ecoinvent database (Spielmann et al. 2007) and the Transport, lorry >32 t, EURO4/RER was used. In the load, only the mass of batteries was considered.

3.5 Battery recycling (P14)

Until 2008, Ecopilhas resorted to Fernwärme Wien, Austria, for the recycling of alkaline batteries (Ecopilhas, personal communication). Since the early 2009, batteries were sent to the recycling unit of Valdi in Feurs, France (Ecopilhas, personal communication), where a serious accident which led to the temporary shutdown of this unit took place in 2011. Subsequently, sending the batteries to Spain began a hypothesis to be considered (Ecopilhas, personal communication). Thus, within the scope of this study, the alternatives named A, F and S, respectively, corresponding to recycling in Austria, France and Spain were taken into account. The unit in Spain was that of Recupyl, in Azuqueca de Henares.

3.5.1 Recycling in Austria (P14_A)

Both the description of the process and its characterization (identification and quantification of inputs and outputs) were obtained by contact with the company responsible (Fernwärme Wien, personal communication). Table 2 indicates the inputs and outputs of the process, the source of data

for inventory and the assumptions. For the description of the process, see Section 2.2.6.

3.5.2 Recycling in France (P14_F)

Not being able to obtain data directly from the entity, published data in Briffaerts et al. (2006) was used. In Table 3, the inputs and outputs of the process, the source of data for inventory and the assumptions are shown. For the description of the process, see Section 2.2.7.

3.5.3 Recycling in Spain (P14_E)

Not being able to obtain data directly from the entity, but having from it the information that the implemented system is patented by Recupyl and that it occurs in two mechanical and hydrometallurgical steps (Recupyl España, personal communication), data corresponding to the Recupyl process published in ERM (2006) was used. In Table 4, the inputs and outputs of the process, the source of data for inventory and the assumptions are shown. For the description of the process, see Section 2.2.8.

4 Life cycle impact assessment (LCIA)

As mentioned before, the method used to evaluate the impacts was Eco-indicator 99, Hierarchist version. A sensitivity analysis was conducted in order to analyse the importance of long-term emissions. For that, the results obtained including or excluding these emissions were compared (see Section 2.2.14).

Figure 6 shows the results of the impact assessment for each damage category (ecosystem quality, human health and resources), for the different processes, with-out and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with 'damage category_LT'). For ecosystem quality, there is a preponderance of the impact of the recycling processes F and S regarding all other processes and in particular regarding recycling process A. After these, the impact of the processes P1 to P4 (container production) is the most significant followed by the international transport of the batteries to Austria. Note that recycling process A has a considerably lower impact than the one of the other recycling processes and even lower than the impact of the battery transport for that location. Altogether, the impact of transportation+recycling process to system A lies below the other and even below recycling processes F and S. When considering long-term emissions, an increase in the impact takes place.

For human health damage category, there is a preponderance of the impact of recycling processes S. In opposition to

Table 2 Inputs, outputs and data source for the inventory of the battery recycling process in Austria (Fernwärme Wien)

	Amount	Source of inventory data
Inputs		
Spent batteries	1 t	
Oil (40–70 l/t)	55 l	Light fuel oil, at regional storage/RER (Jungbluth 2007)
Electrical energy	330 kWh	Electricity, supply mix, medium voltage, at grid/AT (Frischknecht et al. 2007)
TMT 15	1.7 kg	Triazine compounds, at regional storehouse/RER (Nemeck and Kägi 2007) ^a
FeCl ₃ (40 %)	25 kg	Iron (III) chloride, 40 % in H ₂ O, at plant/CH (Althaus et al. 2007)
HCl (30 %)	17 kg	Hydrochloric acid, 30 % in H ₂ O, at plant/RER (Althaus et al. 2007)
CaO	17 kg	Limestone, crushed, washed/CH (Kellenberger et al. 2007)
Outputs		
Fine ZnO	510 kg	— ^b
Coarse ZnO	110 kg	— ^b
ZnO Waelz	190 kg	— ^b
		Zinc concentrate, at beneficiation/GLO (Classen et al. 2009)
Waelz slag	430 kg	— ^b
		Mine, gravel/sand/CH (Kellenberger et al. 2007)
Scrap	150 kg	Iron scrap, at plant/RER (Classen et al. 2009)
Wastewater	9 m ³	— ^c
Filter cake	33 kg	Waste management/residual material landfill process-specific burdens/CH (Doka 2009)
Air emissions		
Dust	0.5 mg/m ³	Considered particulates <2.5 µm
HCl	0.55 mg/m ³	
SO ₂	<3 mg/m ³	— ^d
CO	25 mg/m ³	Considered fossil, unspecified
NO _x	30 mg/m ³	
Sum metals (Pb+Zn)	0.001 mg/m ³	Considered equal amounts of Pb and Zn
Hg	<0.002 mg/m ³	— ^d
C _{org}	1 mg/m ³	Considered NMVOC.
PCDD/PCDF	0.004 ng/m ³	Considered equal amounts of dioxins and furans

^a Although the chemical properties of the triazine are not comparable to TMT 15, its inventory was considered to be the most similar chemical

^b As stated in its description, the result of this recycling process are two fractions of ZnO, fine and coarse that are recovered as ZnO and a Waelz slag. Since the accounting of these products is only indicative (see Section 2.2.11), the products that they will replace were considered for the inventory of avoided burdens. In reality, the Waelz process also has environmental loads that are not considered in the present study

^c This flow is not considered per se because the materials and energy needed for its treatment are already accounted for

^d Emissions accounted for by its upper limit, i.e. equal to the indicated value

the previous damage category, here, the impact of S is much higher than F, followed by the impact of the transport to Austria and only after that, by the impact of process A. There is a slight increase in impacts when considering the long-term emissions remaining in the relationship between the impacts of the different processes.

In terms of resources, the impact of the recycling processes is quite different and here the impact of process S is higher than that of A and is higher than the impact of process F. The impact of transport shows an expectable contribution (highest for Austria and lowest for Spain), but for Austria and for France, it is

higher than the impact of the recycling process itself and even higher than the impact of recycling process F.

Together, considering transport+recycling process, system A has the highest impact and F the lowest. There are no differences when long-term emissions are included. In summary, at the damage category level, system F is the worst in the ecosystem quality, system S the worst in the damage category of human health and system A the worst for resources. System A is the best in terms of impact on the ecosystem quality and human health and F is the best in the category of damage resources.

Figure 7 shows the results of the impact assessment for the impact categories that belong to the damage category

Table 3 Inputs, outputs and data source for the inventory of the battery recycling process in France (VALDI)

	Amount	Source of inventory data
Inputs		
Spent batteries	1 t	
Natural gas	30 kWh	Natural gas, high pressure, at consumer/FR (Faist Emmenegger et al. 2007)
Electricity	1,000 kWh	Electricity, medium voltage, at grid, supply mix/FR (Frischknecht et al. 2007)
FeSi waste	15 kg ^a	Iron scrap, at plant/RER (Classen et al. 2009)
Carbon waste	17.5 kg ^a	Petroleum coke, at refinery/RER (Jungbluth 2007)
Steel scrap	2 kg ^a	Iron scrap, at plant/RER (Classen et al. 2009)
Lime (CaO)	15 kg ^a	Limestone, crushed, washed/CH (Kellenberger et al. 2007)
Water	0.01 m ³	Production tap water, at user/RER (Althaus et al. 2007)
Outputs		
Ferromanganese alloy	375 kg ^a	Ferromanganese, high coal, 74.5 % Mn, at regional storage/RER (Classen et al. 2009) ^b
Filter dust	300 kg ^a	Zinc concentrate, at beneficiation/GLO (Classen et al. 2009) ^b
Slag	175 kg ^a	Mine, gravel/sand/CH (Kellenberger et al. 2007) ^b
Air emissions		
CO ₂	600 kg	Considered fossil, unspecified
CO	1,100 g ^a	Considered fossil, unspecified
NO _x	800 g ^a	
SO _x	120 g ^a	Considered sulfur dioxide
Dust	10 g ^a	Considered particulates <2.5 µm
As	<0.04 g	— ^c
Cd	<0.2 g	— ^c
Cr	<8 g	— ^c
Cu	<0.2 g	— ^c
Hg	<0.04 g	— ^c
Ni	<0.2 g	— ^c
Pb	<0.2 g	— ^c
Zn	<0.96 g	— ^c
Dioxins and furans	<4 × 10 ⁻¹¹ g	— ^c
		Considered equal amounts of dioxins and furans
Mn	<0.2 g	— ^c

^a Considered the mean value of the range presented in the original inventory

^b Since the accounting of these products is only indicative (see Section 2.2.11), the products that they will replace were considered for the inventory of avoided burdens

^c Emissions accounted for by its upper limit, i.e. equal to the indicated value

ecosystem quality (acidification and eutrophication, ecotoxicity and land use), for the different processes, without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with ‘damage category_LT’). In this group, the highest impact is that of recycling process F in ecotoxicity, which explains the result for the impact of this process in this damage category.

In acidification and eutrophication, the highest impact occurs for recycling processes S followed by the impact of transport for A. For recycling process S, this is the dominant contribution to the result in this damage category. Together, the transport+recycling process, the impact of systems A and F come close and the one of

S is higher. There are no differences when long-term emissions are included.

For ecotoxicity, the impact of process F stands out from all the others, followed by the one of S with less impact and about one third of the previous one. All the other processes have smaller impacts. In ecotoxicity, a slight increase in the impact already exists when long-term emissions are included.

In the transport to Austria, the impact observed for this damage category results from a close contribution of the impact from the two impact categories, acidification and eutrophication and ecotoxicity. In land use, the impact of the production of boxes stands out from

Table 4 Inputs, outputs and data source for the inventory of the battery recycling process in Spain (Recupyl)

	Amount	Source of inventory data
Inputs		
Spent batteries	1 t	
Electricity	960 kWh	Electricity, supply mix, medium voltage, at grid/ES (Frischknecht et al. 2007)
H ₂ SO ₄ (92 %)	168 l	100 % sulphuric acid, liquid, at plant/RER (Althaus et al. 2007) ^a
H ₂ O ₂ (30 %)	126 l	50 % hydrogen peroxide, 50 % in H ₂ O, at plant/RER (Althaus et al. 2007) ^b
Antifoam	0.86 l	Chemicals organic, at plant/GLO (Althaus et al. 2007)
Water	570 l	Production tap water, at user/RER (Althaus et al. 2007)
Outputs		
Zinc	205 kg	Zinc, primary, at regional storage/RER (Classen et al. 2009) ^c
Manganese dioxide	317 kg	Manganese, at regional storage/RER (Classen et al. 2009) ^c
– Pure manganese	228 kg	
Iron and steel	180 kg	Pig iron, at plant/GLO (Classen et al. 2009) ^c
Emissions to air		
NH ₃	0.005 kg	
Dust	0.0015 g	Considered particulates <2.5 µm
Hg+Cd	0.00003 kg	Considered equal amounts of Hg and Cd
Acid	0.000084 kg	Considered HCl
H ₂ , O ₂ , water	29.61 kg	In the inventory was only recorded as water
Zn+Mn	0.00001316 kg	Considered equal amounts of Zn and Mn
O ₂	39 kg	
Emissions to water		
Solid suspension	0.0119 kg	
Hg	0.0000028 kg	
Cd	0.000007 kg	
Zn	0.0028 kg	
Mn	0.00224 kg	
Water+acid	768 kg	– ^d
Water release	99 kg	Wastewater treatment, class 3/CH (Doka 2009). With replacement of electric mix of CH by ES
Paper/plastic	120 kg	Waste management, landfill process-specific burdens/CH (Doka 2009). With replacement of electric mix of CH by ES
Residue of leaching (chemical treatment)	97 kg	Waste management, landfill process-specific burdens/CH (Doka 2009). With replacement of electric mix of CH by ES
Mixed heavy metals	10 kg	Waste management, landfill process-specific burdens/CH (Doka 2009). With replacement of electric mix of CH by ES

^a It was assumed to have a density of 1.84 kg/l^b It was assumed to have a density of 1.2 kg/l^c Since the accounting of these products is only indicative (see Section 2.2.11), the products that they will replace were considered for the inventory of avoided burdens^d This flow was not considered because it is recirculated in the process

all the others, including the recycling processes. This is the dominant contribution to the impact of these processes in this damage category: ecosystem quality. There are no differences when long-term emissions are included.

Figure 8 shows the results of the impact assessment for the impact categories that belong to the damage category of human health (carcinogenic, climate change, ionising radiation, ozone layer depletion and respiratory effects), for the

different processes, without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with ‘damage category_LT’).

The category of impact that has the highest contribution to the outcome in this damage category for all processes is the respiratory effects and the lowest is the ozone layer depletion. In the category respiratory effects, the impact of recycling process S stands out followed by the impact of transport to Austria (about four times lower). Again, system A is the only one for

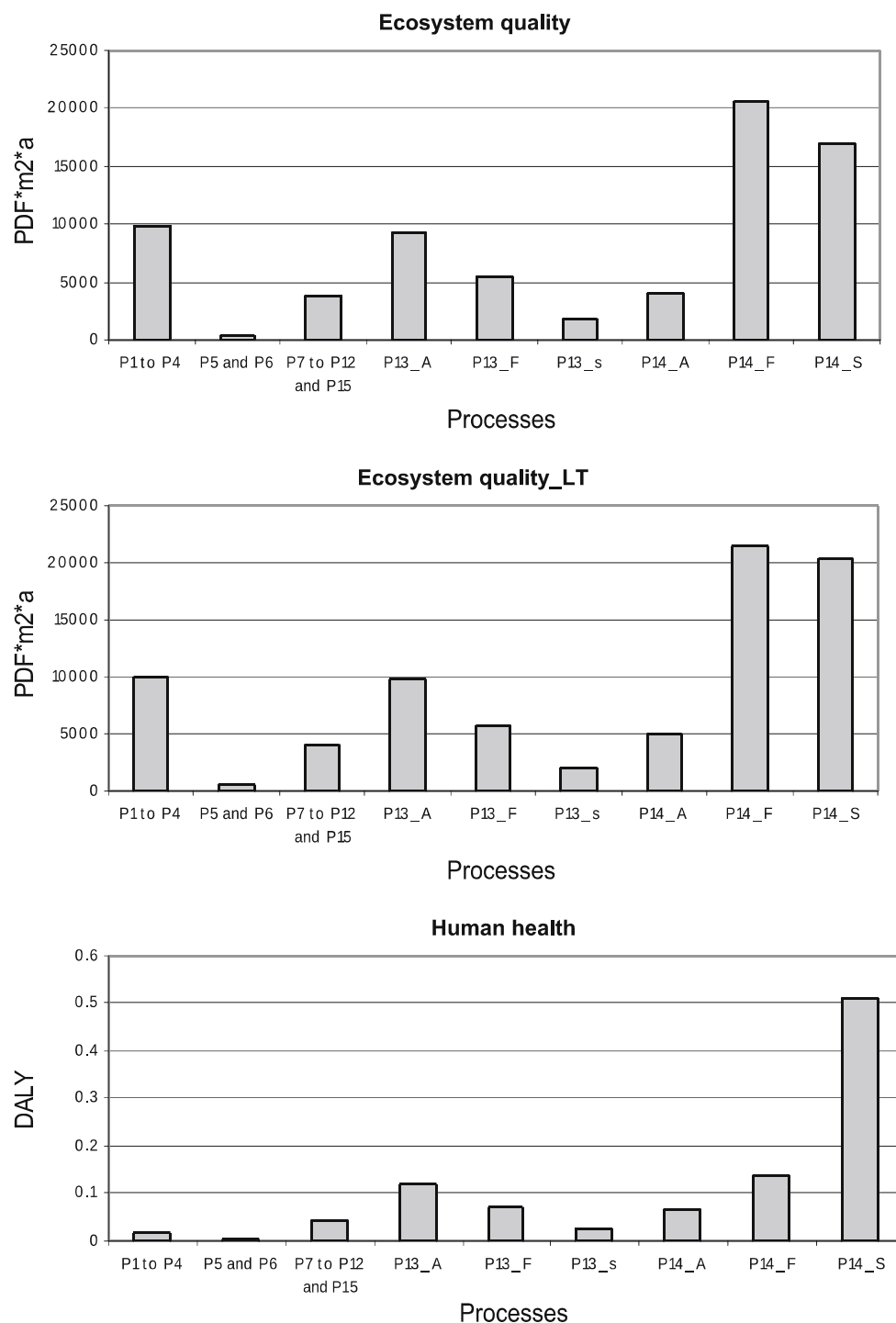


Fig. 6 Results of the impact assessment for each damage category (ecosystem quality, human health and resources), for the different processes, without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with ‘damage category_LT’)

which the impact of transport is higher than the impact of the recycling process itself, but when combining transport and recycling process, it is higher than F but lower than S. In the carcinogenics and ionising radiation impact categories, there is a predominance of the recycling processes regarding the others, and the impact

of process S is the highest and A is the lowest in carcinogenics and F the highest and A the lowest in ionising radiation. In the climate change and ozone layer depletion impact categories, the recycling processes are more close to the impact of transports. For climate change, process S is dominant, followed by

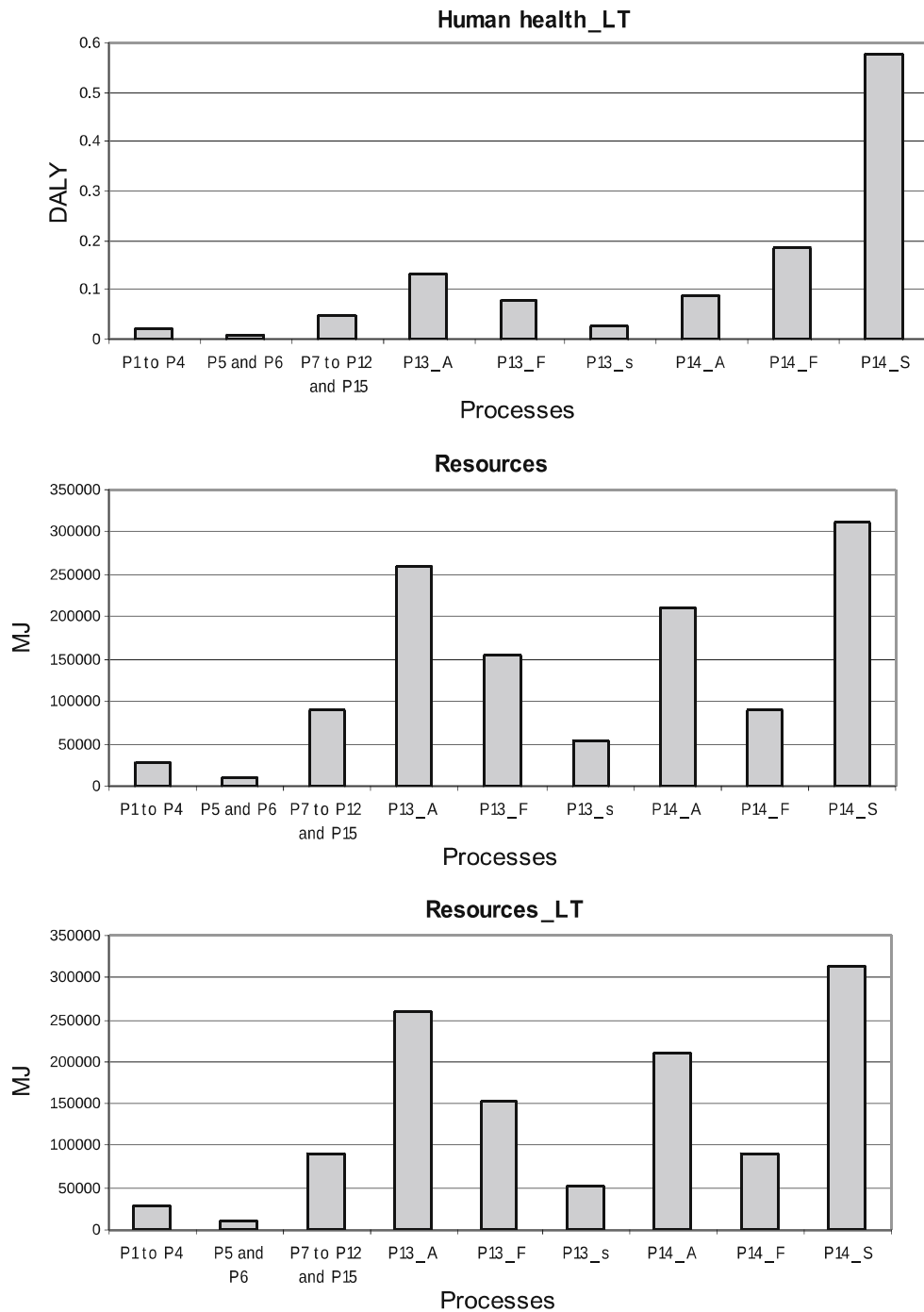


Fig. 6 (continued)

the one of S, and the transport to Austria has a higher impact than that of the recycling process itself. When considering the recycling process and the transport, system A is the best and F the worst. The situation is quite different in the ozone layer depletion category in which the impact of recycling process A is dominant, followed by the one of its transport that is higher than the impact of recycling processes F and S. Altogether, system A is

the worst but the contribution of this impact category to the damage category in question is the lowest of all the categories, so that this influence is not noticed.

Figure 9 shows the results of the impact assessment for the impact categories that belong to the damage category of resources (fossil fuel and mineral extraction), for the different processes, without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with ‘damage category_LT’). In this case,

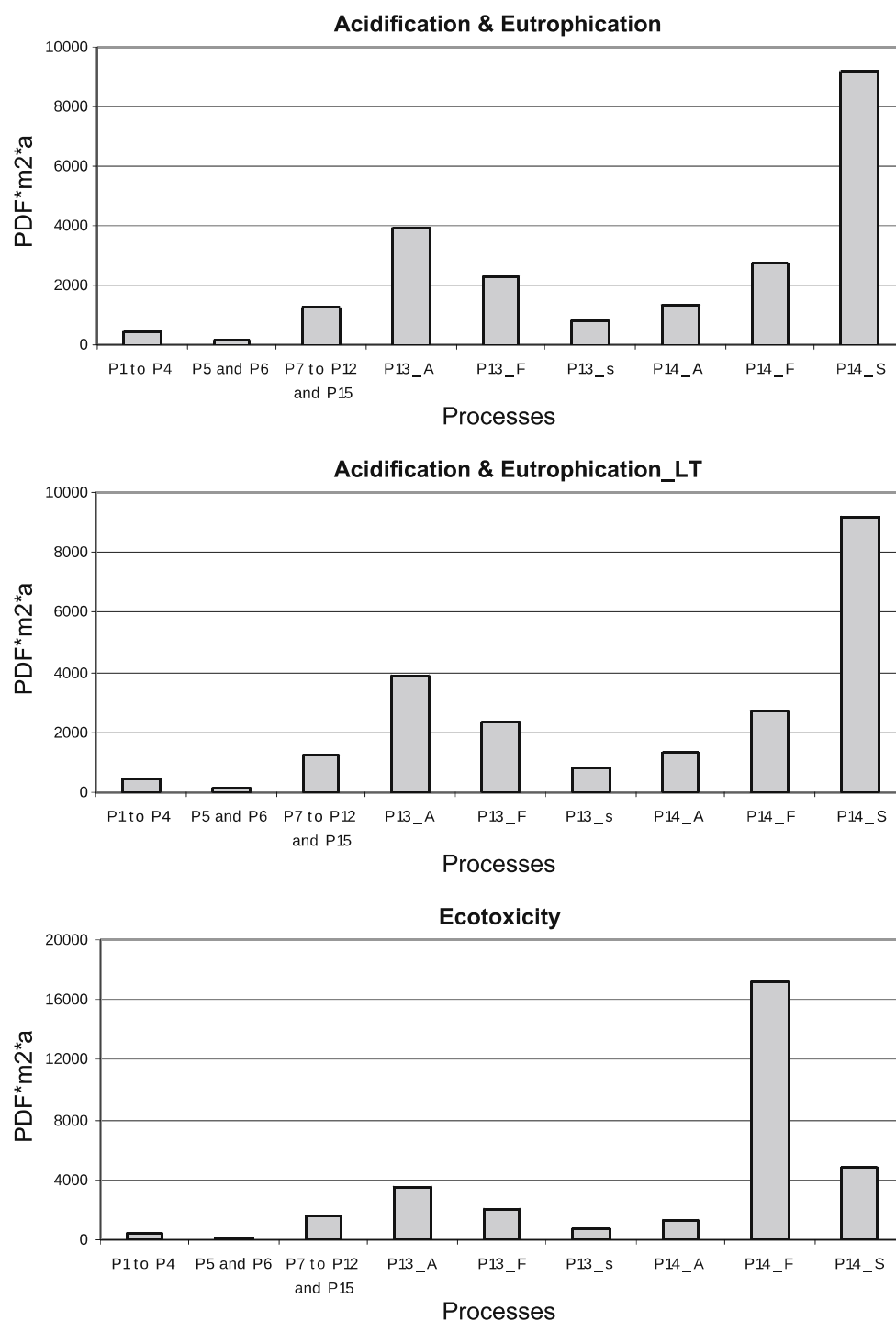


Fig. 7 Results of the impact assessment for the impact categories that belong to the damage category ecosystem quality (acidification and eutrophication, ecotoxicity and land use), for the different processes,

without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with 'impact category_LT')

the fossil fuels category determines the result for this damage category. In this one, the recycling processes have quite different impacts with system S the highest followed by A and then F, and the impact of transport to A exceeds the impact of the last two recycling processes. Altogether, in the transport+

recycling process, the impact of system A is dominant. In mineral extraction, process S stands out and F has the lowest impact. Transportation to Austria has an impact equivalent to that of its recycling process. There are no differences when long-term emissions are included.

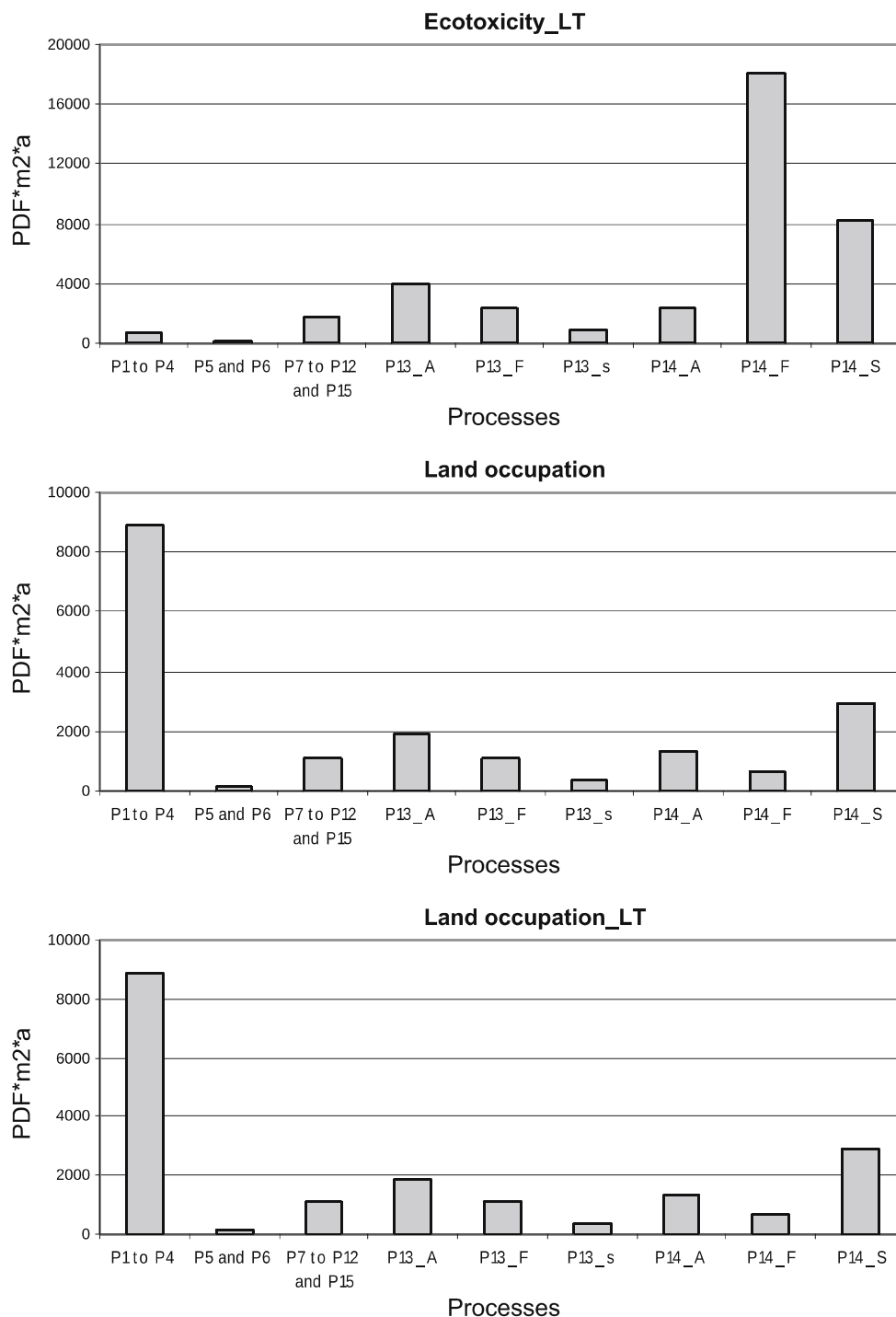


Fig. 7 (continued)

5 Life cycle interpretation

Figure 10 shows, for each process, the contribution of each impact category for the outcome of the respective damage category, which facilitates the identification of improvement opportunities for each process and for each system, both by damage and by impact category.

For ecosystem quality damage category, the improvement of the environmental performance of systems F and S, the most negative, would pass to decrease the impact of their own recycling processes. The improvement of system A may require decreasing the impact of the international transport for recycling or even of the manufacturing of boxes (P1 to P4). Going down to the

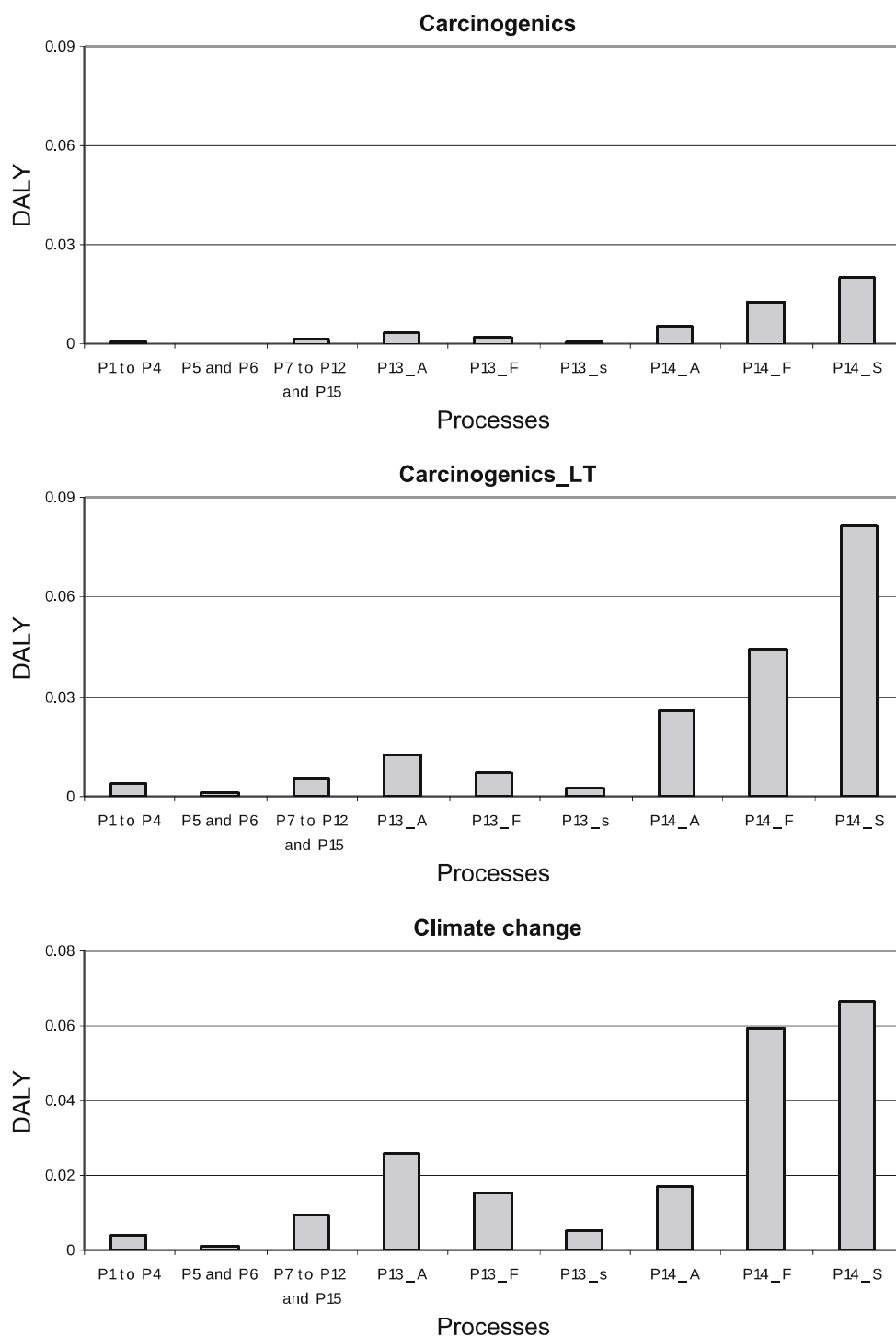


Fig. 8 Results of the impact assessment for the impact categories that belong to the damage category of human health (carcinogenic, climate change, ionising radiation, ozone layer depletion and respiratory effects),

for the different processes, without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with ‘impact category_LT’)

level of impact categories, such an improvement in recycling processes F and S could be achieved by reducing the impact on ecotoxicity for the first and on the acidification and eutrophication for the second. The

improvement in the impact of the set of processes P1 to P4 would be possible in terms of land use, while the impact of transport to Austria could be improved both in terms of acidification and eutrophication as in ecotoxicity.

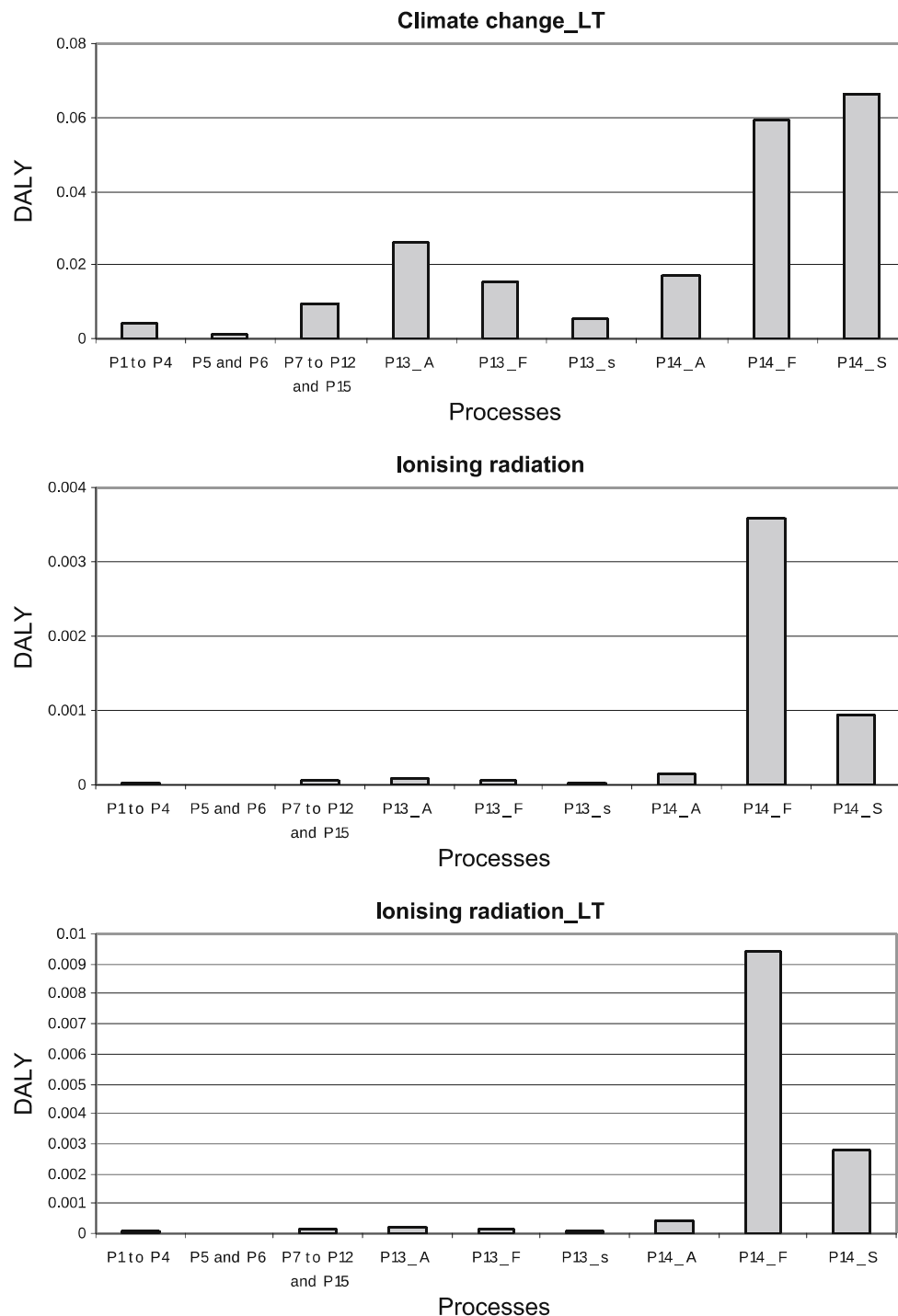


Fig. 8 (continued)

Note that system A is the only one for which the impact of transport in all types of impact categories in this damage category is higher than that of the recycling process itself, which makes it difficult to identify improvements in the environmental performance of the system for this geographical location than improving the impact of the transport and, as already mentioned above, the impact of the manufacture of

boxes (which would benefit the three systems). However, this system is the one with the lowest impact to this damage category.

For the damage category of human health, improvement of system S should focus also on its own recycling process and, for system A, mainly on the transport process. In terms of impact categories,

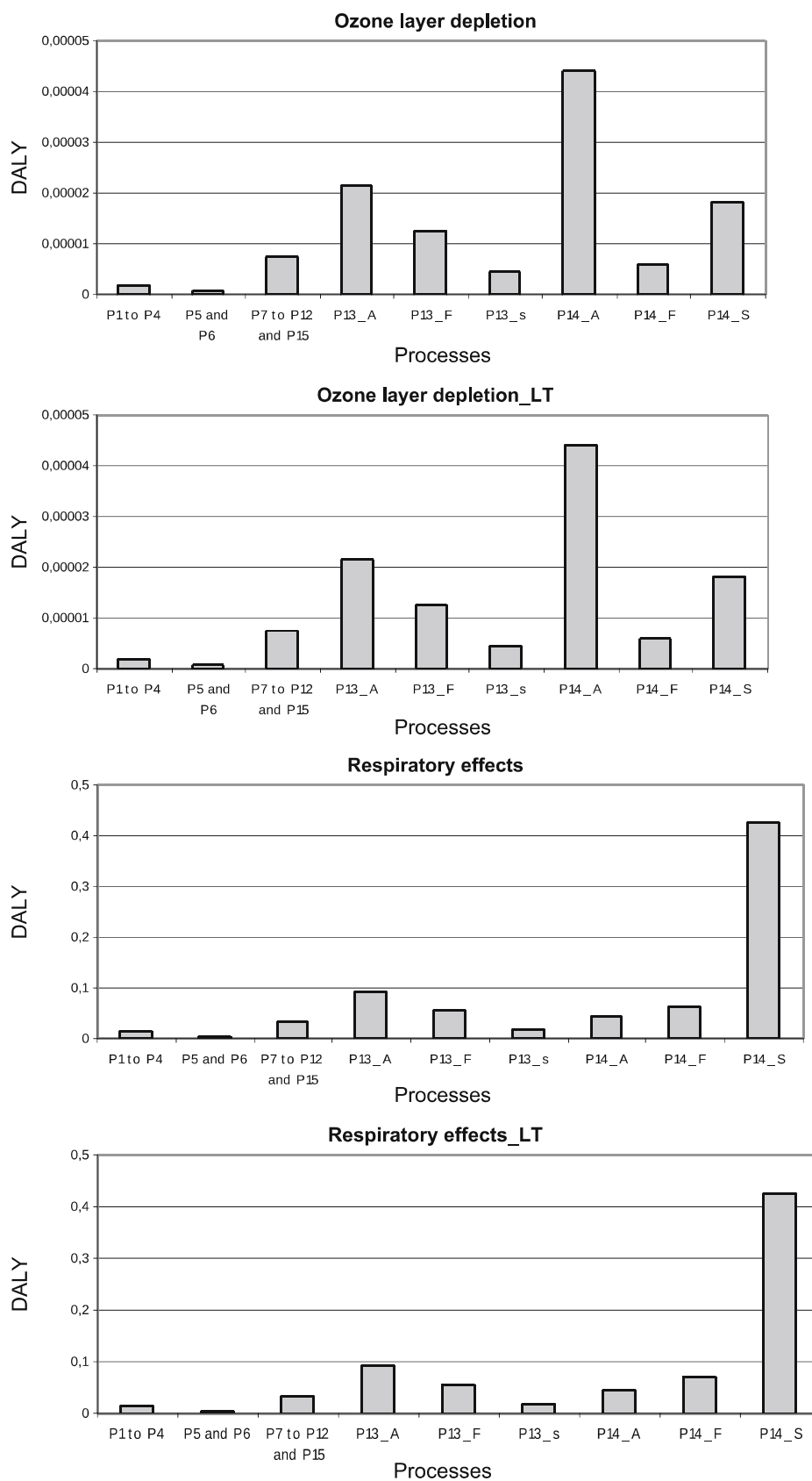
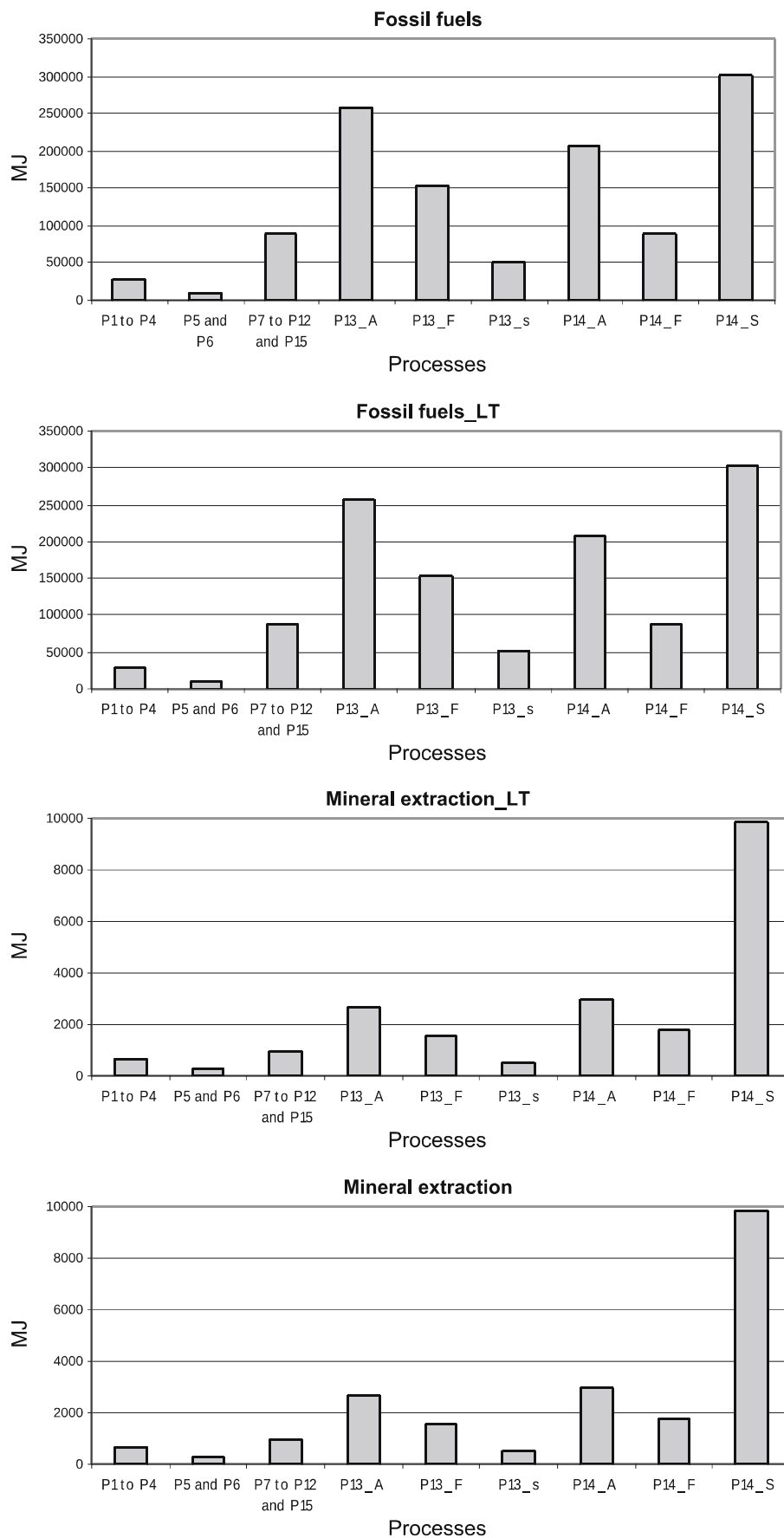


Fig. 8 (continued)

Fig. 9 Results of the impact assessment for the impact categories that belong to the damage category of resources (fossil fuel and mineral extraction), for the different processes, without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with ‘impact category_LT’)



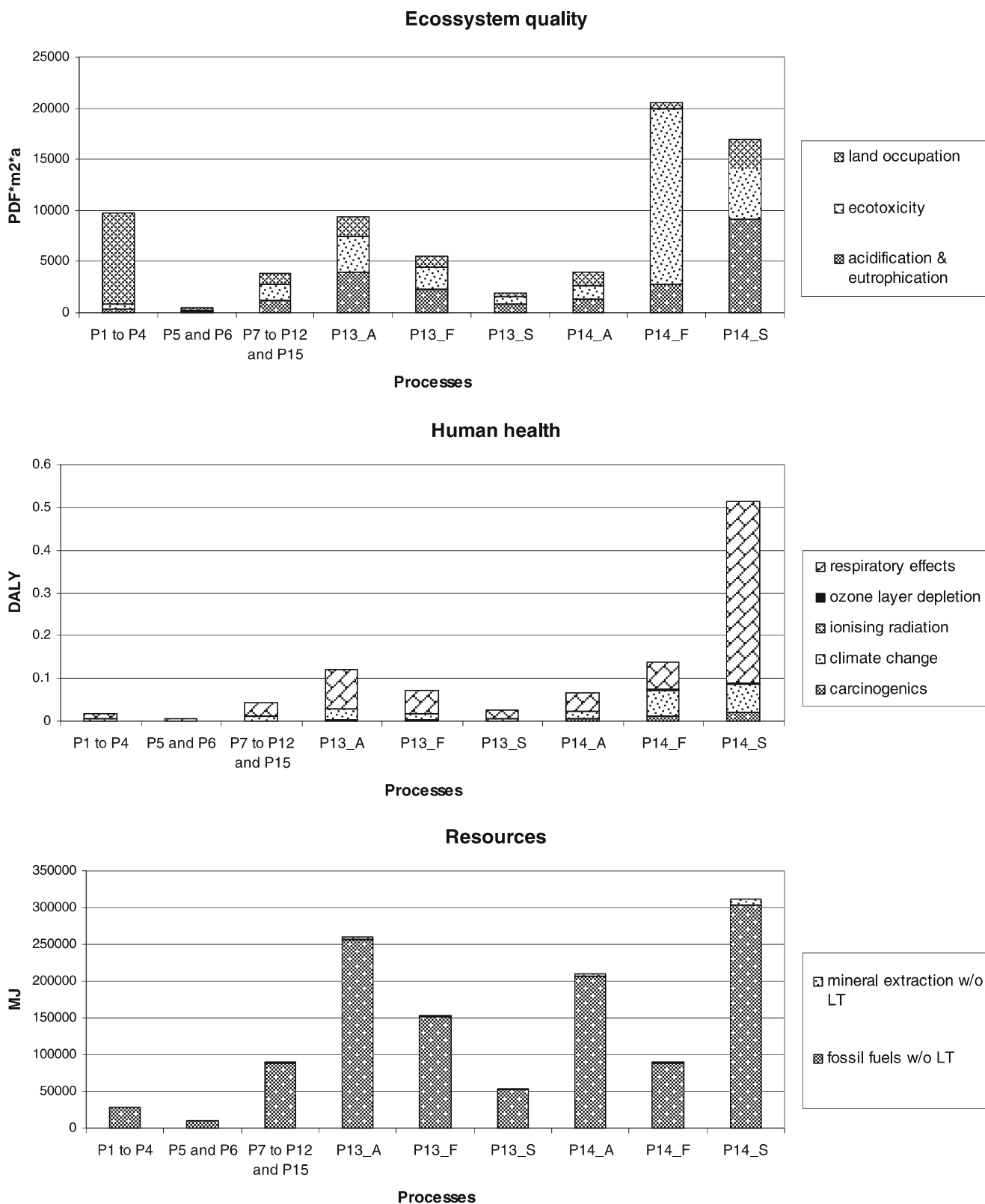


Fig. 10 Contribution of each impact category for the outcome of the respective damage category

improving process S and the transport to A would pass to decrease the impact on respiratory effects.

For the damage category of resources, all recycling processes and transport to A and F, if improved,

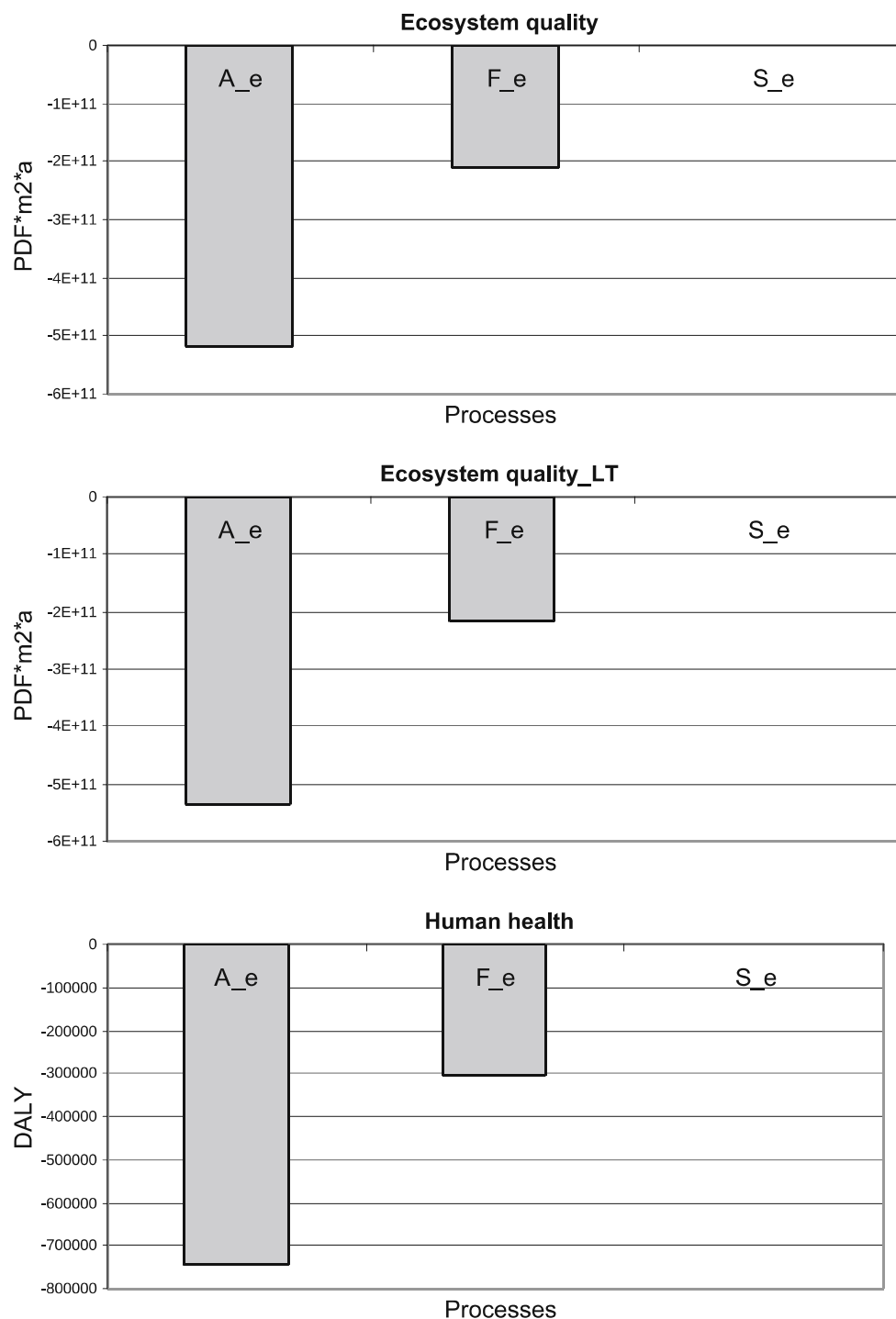


Fig. 11 Results obtained to avoid impacts due to material recovery occurring in the recycling processes of batteries (and quantified by the potential impact of obtaining virgin materials), for the different recycling

processes, without and with inclusion of long-term emissions (graphics indicated with 'damage category_LT')

would bring advantages for their respective systems. In this case, the improvement would focus on the use of fossil fuels.

Figure 11 shows the results obtained to avoid impacts due to material recovery occurring in the recycling

processes of batteries (and quantified by the potential impact of obtaining virgin materials). Process A is dominant in all damage categories and S is insignificant when compared to the previous one. Process F is between the two. When considering the long-term

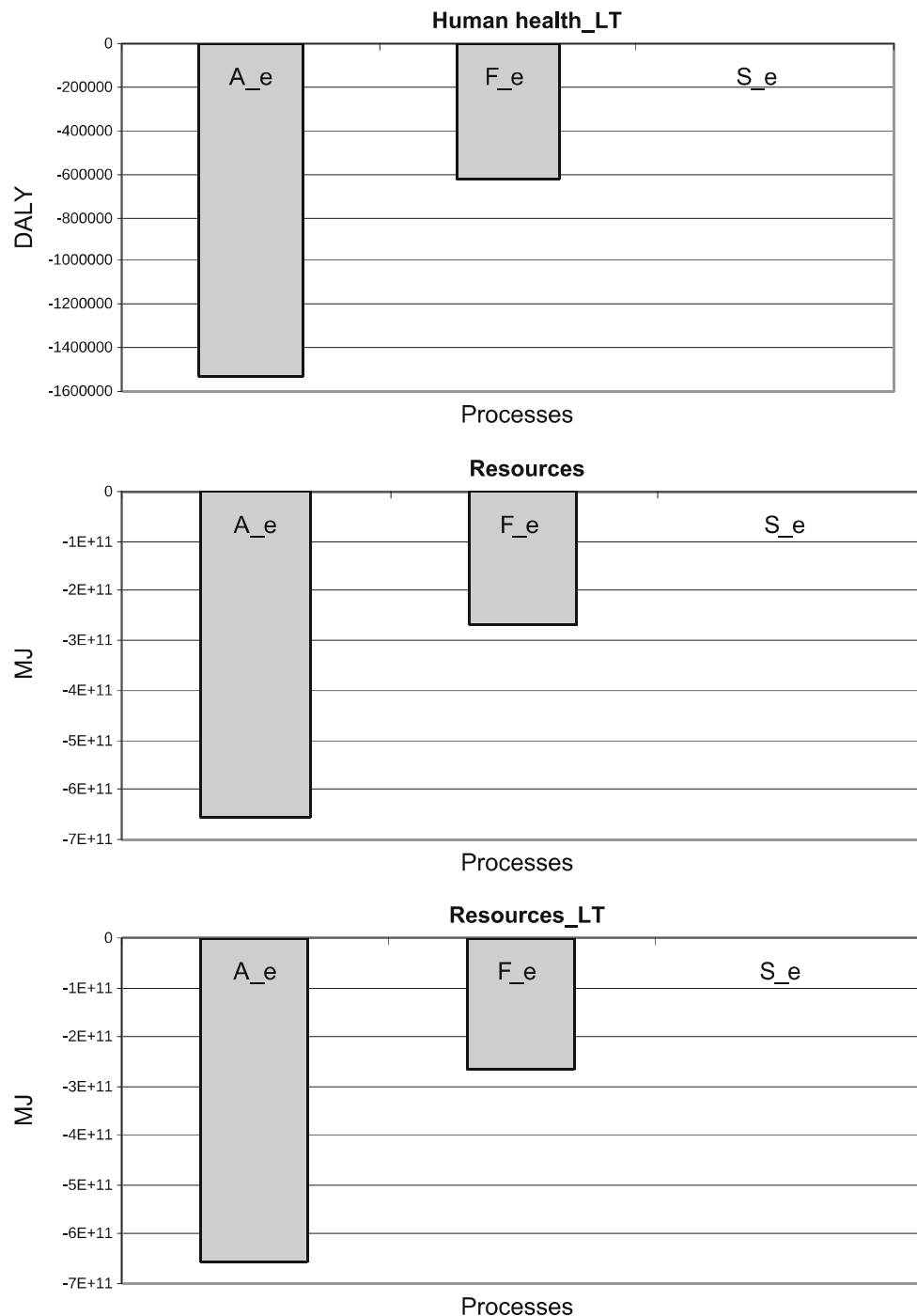


Fig. 11 (continued)

emissions, the benefit to the damage category human health becomes much higher. Comparing Fig. 11 with Fig. 6, it can be seen that processes A and F have an extremely positive balance for any damage category. Process S presents a balance between the impact caused and prevented.

Considering all the assumptions made when carrying out the inventories of the different systems, it may be of

interest to further analyse the impacts associated with products recovered and especially all processes that need to be involved in the production of ready-to-use secondary raw material. And despite the remarks made in Section 2.2.11, this is the current practice in LCA allocating these possible environmental advantages to the process in which the raw material is used and not to the one that recovers it.

6 Conclusions

The potential environmental impacts of the three alternative systems for spent alkaline household battery management from their collection in mainland Portugal to recycling abroad in Austria (A), France (F) and Spain (S), using the LCA methodology and the method of impact assessment Eco-indicator 99, Hierarchist version with two options—with and without inclusion of long-term emissions, were quantified.

System F is the most negative in terms of ecosystem quality and S is the worst in terms of human health. In these two damage categories, system A is the best but the worst in the resources damage category, where F is the best system.

If the recovered materials are considered in this balance, the environmental advantage of system A is clear; however, it is a common practice in LCA to allocate this environmental advantage to the system where the materials are used instead of virgin materials and not to the one where the materials are recovered. Thus, the choice of one of the processes will also depend on the priorities established in the environmental protection policy in force, particularly with regard to the protection of ecosystem quality, human health and resources.

The influence of long-term emissions is significant only in the damage category of human health. Ecotoxicity is the impact category that most influences the results for the damage category of ecosystem quality, the respiratory effects for human health and the fossil fuels for resources.

The improvement of system F in the ecosystem quality damage category seems to be primarily at the level of the impact of the recycling process itself on ecotoxicity, and improving system S in human health would pass also by improving the recycling process itself at the level of the respiratory effects category. The improvement of system A in the resources category should be directed essentially at the level of consumption of fossil fuels in the transport, but also in the recycling process itself.

Acknowledgments The authors would like to thank the organizations and companies that contributed information and data necessary for the present work: Ecopilhas—Sociedade Gestora de Pilhas e Acumuladores, Lda; Portucel Embalagem, Albarraque—Empresa Produtora de Embalagens de Cartão, S.A.; Resitejo—Gestão e Tratamento dos Lixos do Médio Tejo; Fernwärme Wien Battery Recycling Plant; and Lipor—Serviço Intermunicipalizado de Gestão de Resíduos do Grande Porto.

References

- Althaus H-J, Chudacoff M, Hischer R, Jungbluth N, Osses M, Primas A (2007) Life cycle inventories of chemicals. Ecoinvent Report N 8. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- AOO (Afval Overleg Orgaan) (2002a) Milieueffectrapport Landelijk Afvalbeheerplan 2001–2012. The Netherlands
- AOO (Afval Overleg Orgaan) (2002b) Milieueffectrapport Landelijk Afvalbeheerplan – Achtergronddocument A5 Uitwerking afvalstroom “Batterijen (zinkbruinsteen & alkaline)”. The Netherlands
- Briffaerts K, Spirinckx C, Van der Linden A, Vrancken K (2006) Integrale Evaluatie Van Verwerkingstechnieken Voor Belgische Afvalbatterijen (Zinkkool – en Alkalinefractie). Study by VITO Commissioned by OVAM (Flemish Waste Authority), Mol, Belgium
- Classen M, Althaus H-J, Blaser S, Tuchschnid M, Jungbluth N, Doka G, Faist Emmenegger M, Schamhorst W (2009) Life cycle inventories of metals. Ecoinvent Report N 10. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- Diário da República (2009) Diário da República 1.ª série — N. 3 — 6 de Janeiro de 2009. Decreto-Lei n.º 6/2009 de 6 de Janeiro do Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional
- Doka G (2009) Life cycle inventories of waste treatment services. Ecoinvent Report N. 13. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- Ecoinvent (2010) Ecoinvent database v2.2. Swiss Centre for Life Cycle Inventories. Dübendorf, Switzerland
- ERM (2006) Environmental Resources Management (ERM), Battery waste management life cycle assessment, study on behalf of DEFRA, Final report
- Europac Group (Papeles y Cartones de Europa, SA) (2012) <http://www.europacgroup.com/PT/Pages/default.aspx>
- European Commission (2009) Study on the calculation of recycling efficiencies and implementation of export article (Art. 15) of the Batteries Directive 2006/66/EC, Final report
- Faist Emmenegger M, Heck T, Jungbluth N, Tuchschnid M (2007) Erdgas. In: Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Ecoinvent Report N. 6-V. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- FEFCO (European Federation of Corrugated Board Manufacturers) (2006) European Database for corrugated board life cycle studies. Brussels, Belgium
- Frischknecht R, Tuchschnid M, Faist Emmenegger M, Bauer C, Dones R (2007) Strommix und Stromnetz. In: Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Ecoinvent Report N 6-XVI. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- Goedkoop M, Spriensma R (2000) Methodology annex: the Eco-indicator 99: a damage oriented method for life cycle impact assessment. PRé Consultants, Amersfoort, The Netherlands
- Hischer R (2007) Life cycle inventories of packaging and graphical paper. Ecoinvent Report N 11. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- Hischer R, Weidema B, Althaus H-J, Bauer C, Doka G, Dones R, Frischknecht R, Hellweg S, Humbert S, Jungbluth N, Köllner T, Loerincik Y, Margni M, Nemecek T (2010) Implementation of life cycle impact assessment methods Ecoinvent report No. 3. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- ISO-International Organization for Standardization (2006a) ISO 14040: 2006, Environmental management—life cycle assessment—principles and framework. Geneva, Switzerland
- ISO-International Organization for Standardization (2006b) ISO 14044: 2006, Environmental management—life cycle assessment—requirements and guidelines. Geneva, Switzerland
- Jungbluth N (2007) Erdöl. In: Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die

- Schweiz. Ecoinvent Report N 6-IV. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- Kellenberger D, Althaus H-J, Jungbluth N, Künniger T, Lehmann M, Thalmann P, (2007) Life cycle inventories of building products. Ecoinvent Report N 7. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- Nemeck T, Kägi T (2007) Life cycle inventories of Swiss and European agricultural production systems. Ecoinvent Report N 15. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland
- Official Journal of the European Union (2006) Official Journal L 266, 26/09/2006. Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC
- Portuguese Environment Agency (2007) Sistemas de Gestão de RSU – Dados gerais, Valorização e destino final
- Spielmann M, Bauer C, Dones R, Tuchschnid M (2007) Transport services. Ecoinvent Report N 14. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland

CAPÍTULO 6

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE ALTERNATIVAS DE GESTÃO DE PILHAS ALCALINAS USADAS

1. INTRODUÇÃO	6.3
2. DEFINIÇÃO DO OBJECTIVO E DO ÂMBITO	6.5
2.1. DEFINIÇÃO DO OBJECTIVO	6.5
2.2. DEFINIÇÃO DO ÂMBITO	6.6
2.2.1. <i>Sistemas em estudo</i>	6.6
2.2.1.1. Sistema 1: Deposição em aterro	6.7
2.2.1.2. Sistema 2: Incineração	6.9
2.2.1.3. Sistema 3: Reciclagem	6.10
2.2.2. <i>Funções dos sistemas</i>	6.13
2.2.3. <i>Unidade funcional e unidade de referência</i>	6.13
2.2.4. <i>Fronteira dos sistemas</i>	6.13
2.2.5. <i>Requisitos de dados e requisitos da qualidade dos dados</i>	6.14
2.2.6. <i>Procedimentos de alocação</i>	6.14
2.2.7. <i>Categorias de impacto seleccionadas e metodologia da avaliação de impacto</i>	6.15
2.2.8. <i>Interpretação a ser utilizada</i>	6.15
2.2.9. <i>Pressupostos, escolhas de valor e elementos opcionais</i>	6.16
2.2.10. <i>Limitações</i>	6.16
2.2.11. <i>Tipo de revisão crítica</i>	6.16
3. INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA	6.18
3.1. COMPOSIÇÃO DAS PILHAS	6.18
3.2. DEPOSIÇÃO EM ATERRO	6.21
3.3. INCINERAÇÃO	6.30
3.4. RECICLAGEM	6.37
4. AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO CICLO DE VIDA (AICV)	6.41
5. INTERPRETAÇÃO DO CICLO DE VIDA	6.54
5.1. COMPARAÇÃO DAS ALTERNATIVAS DE GESTÃO PARA CADA CATEGORIA DE IMPACTO	6.54
5.2. OPORTUNIDADES DE MELHORIA PARA CADA SISTEMA	6.55
5.3. ANÁLISE DOS PERFIS AMBIENTAIS 2012 E 2016	6.59
6. CONCLUSÕES	6.62
7. BIBLIOGRAFIA	6.65

1. INTRODUÇÃO

A legislação europeia em vigor na área dos resíduos assenta na Directiva 2008/98/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de Novembro de 2008, que estabelece medidas de protecção do ambiente e da saúde humana, prevenindo ou reduzindo os impactos adversos decorrentes da geração e gestão de resíduos, diminuindo os impactos gerais da utilização dos recursos e melhorando a eficiência dessa utilização (Official Journal of the European Union, 2008).

Esta Directiva prevê, no seu artigo 4º, que na aplicação da tradicional hierarquia das opções de gestão dos resíduos, os Estados-Membros (EM) tomem medidas para incentivar as opções conducentes aos melhores resultados ambientais globais. Para tal, pode ser necessário estabelecer fluxos de resíduos específicos que se afastem da hierarquia, caso isso se justifique pela aplicação do conceito de ciclo de vida aos impactos globais da geração e gestão desses resíduos (Official Journal of the European Union, 2008). Assim, apesar de a reciclagem ser uma opção hierarquicamente preferencial em relação à valorização energética e à deposição em aterro, importa conhecer, para determinados fluxos de resíduos, as cargas ambientais associadas a estes diferentes destinos com vista a avaliar a vantagem ambiental do cumprimento desta hierarquia. Nessa análise de impacto ambiental devem ser considerados não só os processos de tratamento em si mesmo (reciclagem, incineração e deposição em aterro), mas também todos os outros necessários a esses, tais como os de transporte, os de produção de energia e de materiais auxiliares ou outros, aplicando assim a perspectiva do ciclo de vida a estes resíduos, i.e., analisando o impacto desde a sua origem até à sua eliminação final, ou seja, até ao momento em que os produtos resultantes do seu tratamento sejam parte integrante do ambiente.

Para alguns resíduos, tal como para as pilhas alcalinas, parte integrante do fluxo de resíduos de pilhas e acumuladores usados, podem ser identificadas razões adicionais que motivam e justificam este tipo de avaliação: (1) O fluxo de resíduos de pilhas e acumuladores inclui uma grande diversidade de produtos tanto em termos estruturais – desde as pilhas de botão a acumuladores industriais – como em termos de composição e perigosidade dos seus constituintes para o ambiente – desde as pilhas alcalinas e as de zinco-carvão (consideradas pouco poluentes) até às que contêm substâncias com reconhecido efeito negativo no ambiente como o mercúrio, chumbo e cádmio (Commission of the European Communities, 2003). A obrigatoriedade de recolha e reciclagem prevista na actual legislação aplica-se a todas as pilhas portáteis e não apenas às classificadas como perigosas como acontecia na legislação precedente. Esta situação não se deve à sua perigosidade ou potencial impacto ambiental, mas sim por ter sido verificado que os esquemas de recolha para todas as pilhas portáteis eram mais eficientes do que esquemas separados para determinados tipos de pilhas, uma vez

que os consumidores mostraram dificuldade em identificar, e, por isso, separar, as pilhas perigosas das não-perigosas. Esta foi a principal razão do alargamento do âmbito de recolha selectiva e reciclagem a todos os tipos de pilhas portáteis (Commission of the European Communities, 2003). (2) Além disso, apesar de estarem legalmente definidas metas europeias para a recolha selectiva e reciclagem de todos os tipos de pilhas portáteis (Official Journal of the European Union 2006), onde se incluem as alcalinas, as pilhas que não são selectivamente recolhidas terão como destino a incineração ou a deposição em aterro. Na literatura são referidas situações em que apesar de recolhidas selectivamente as pilhas eram encaminhadas para deposição em aterro, tal como aconteceu pelo menos na Suécia e na Alemanha (Commission of the European Communities 2003). No cumprimento da actual legislação estas situações já não seriam possíveis uma vez que esta obriga a que todas as pilhas selectivamente recolhidas sejam recicladas. (3) Na justificação da actual legislação na área das pilhas é reconhecida a falta de conhecimento científico, ou pelo menos de dados específicos, e, em particular, de estudos de ACV (Commission of the European Communities 2003), que suportem totalmente as directrizes adoptadas.

Assim, parece justificável e útil uma avaliação das cargas ambientais das alternativas de gestão de pilhas alcalinas usadas, o que constitui o objectivo deste trabalho. A metodologia escolhida para este estudo é a Avaliação do Ciclo de Vida, segundo as normas ISO 14040 (ISO 2006a) e ISO 14044 (ISO 2006b). A descrição que se segue respeita os requisitos estabelecidos nessas normas.

2. DEFINIÇÃO DO OBJECTIVO E DO ÂMBITO

2.1. DEFINIÇÃO DO OBJECTIVO

A razão para a realização deste estudo é conhecer os potenciais impactos ambientais associados a três alternativas de gestão de pilhas alcalinas domésticas usadas recolhidas em Portugal continental: (1) deposição em aterro; (2) incineração; e, (3) reciclagem.

O resultado do estudo e a informação desenvolvida na sua realização (em particular o conhecimento dos processos abrangidos, a identificação e quantificação de recursos e emissões associadas) podem ter várias aplicações. Por um lado, permitem comparar o desempenho ambiental destas três alternativas de gestão deste tipo de pilhas, tendo em conta várias questões ambientais, definidas pelas categorias de impacto, e os diferentes compartimentos do ambiente: ar, água e solo. Por outro lado, permitem identificar a origem (ao nível do inventário) dos aspectos ambientais mais significativos, e, consequentemente, as vantagens e desvantagens ambientais de cada alternativa, permitindo, assim, a identificação e definição de oportunidades de melhoria para cada uma.

Adicionalmente, torna-se possível conhecer o perfil ambiental da gestão das pilhas alcalinas usadas em Portugal continental em que coexistem as três alternativas referidas. Esta análise poderá constituir um suporte científico em estudos que visem a definição da melhor opção para a gestão destes resíduos à luz da legislação em vigor; mas pode também servir de exemplo e/ou orientação a outros trabalhos com o mesmo objectivo a realizar em outras áreas geográficas, particularmente da Europa; e, eventualmente, contribuir para a fundamentação de legislação futura; ou, mesmo como guia em estudos a realizar em outros fluxos de resíduos.

Este estudo destina-se a todos os interessados em conhecer o potencial impacto ambiental comparativo das alternativas estudadas, e, neste particular, aos membros de entidades envolvidas na definição de políticas ambientais e na gestão destes resíduos. Destina-se também a todos aqueles que estejam interessados em conhecer as vantagens e desvantagens ambientais (oportunidades de melhoria) de cada opção, tais como os profissionais das entidades envolvidas nos diferentes processos incluídos no estudo, com particular destaque para os que estão relacionados com a deposição em aterro, incineração ou reciclagem.

Dado que este estudo faz parte de um projecto de investigação, é expectável que os resultados sejam utilizados em afirmações comparativas para divulgação pública, em particular em comunicações de carácter técnico e científico.

2.2. DEFINIÇÃO DO ÂMBITO

2.2.1. Sistemas em estudo

O ciclo de vida dos sistemas em estudo têm início quando o consumidor descarta/deposita as pilhas usadas e termina quando as emissões (incluindo resíduos) associadas ao destino final dessas pilhas passam a fazer parte integrante do ambiente.

No caso presente é considerada a situação de referência de Portugal continental em 2012, o último ano para o qual existem dados disponíveis de caracterização dos sistemas de gestão dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Em 2012, os 278 municípios de Portugal continental estavam organizados em 23 sistemas de gestão de RSU com infra-estruturas para assegurar um destino final adequado para os resíduos produzidos na área respectiva (APA 2014a). Todos esses sistemas possuem aterro sanitário, num total de 34 aterros, mas em dois desses sistemas o destino preferencial dos RSU é a incineração, sendo o aterro apenas utilizado em situações de interrupção dessa operação. Assim, os sistemas existentes comportam 2 unidades de incineração e os aterros que recebem diariamente RSU indiferenciados são 32. Em 2012, 18,2% dos resíduos urbanos foram incinerados e 53,6% depositados em aterro (APA 2013a).

Apesar de estarem implementados no País sistemas de recolha selectiva de pilhas, uma quantidade significativa destas ainda é descartada com os resíduos domésticos indiferenciados. No primeiro caso, as pilhas serão encaminhadas para reciclagem e no segundo para deposição em aterro ou incineração, consoante o sistema de gestão de resíduos do município em questão. Em ambos os casos a recolha será da responsabilidade do município, ou de outra entidade por si contratada, e poderá incluir a passagem por uma Estação de Transferência, antes da entrega no local de deposição em aterro, na unidade de incineração ou no local onde são depois recolhidas pela entidade responsável pelo seu encaminhamento para reciclagem. Tanto o aterro como a unidade de incineração integram sistemas específicos de tratamento de emissões: do lixiviado e do biogás, no caso do aterro, e das emissões atmosféricas e das cinzas, no caso da unidade de incineração. A reciclagem deste tipo de pilhas decorre fora do País desde 2008 (Xará et al 2014).

Os sistemas a estudar são, portanto, as três alternativas de gestão das pilhas alcalinas domésticas usadas:

Sistema 1: Deposição/Recolha indiferenciada + *Deposição em aterro*

Sistema 2: Deposição/Recolha indiferenciada + *Incineração*

Sistema 3: Deposição/Recolha selectiva + *Reciclagem*

Cada sistema será identificado neste trabalho pelo destino final que lhe está associado. Estes sistemas estão esquematicamente representados na Figura 1 e são, de seguida, brevemente descritos.

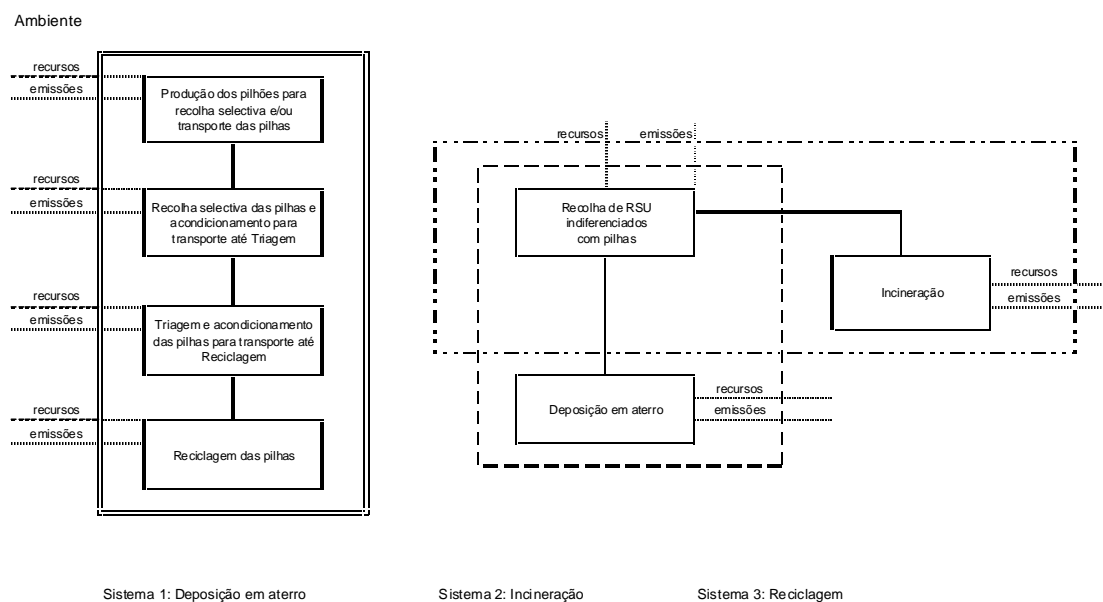


Figura 1. Representação esquemática simplificada dos três sistemas em estudo.

2.2.1.1. Sistema 1: Deposição em aterro

Neste caso, os consumidores depositaram as suas pilhas usadas nos resíduos indiferenciados. Não existe uma tipologia específica de contentores para o acondicionamento destes resíduos no seu local de produção, geralmente sendo utilizados sacos de plástico provenientes das compras ou então sacos específicos para o lixo. A nível municipal existem contentores comunitários onde depois são colocados os sacos, ou, menos frequentemente, eles são simplesmente colocados no passeio para serem recolhidos. A seguir são recolhidos e transportados para o aterro sanitário do sistema de gestão de resíduos a que pertence o município em causa, podendo haver passagem por uma Estação de Transferência. A deposição em aterro pode ser precedida de um tratamento mecânico e biológico.

Para a caracterização dos aterros em funcionamento em 2012 em Portugal continental foram consultadas as respectivas licenças ambientais (APA, 2014b), apenas disponíveis para 26 dos 32 aterros (ver 2.2.1). Essa caracterização incidiu na quantificação do volume (m^3) e da capacidade instalada (ton), na identificação e quantificação do consumo de recursos (água,

electricidade e diesel) e na existência e identificação do tipo de tratamentos de biogás e de lixiviado. A caracterização desses aterros é apresentada na Tabela 1 (colunas 1 e 2).

Tabela 1. Características dos aterros sanitários em funcionamento em Portugal continental em 2012 e alguns parâmetros do modelo de deposição em aterro (de Doka 2009, apresentado na secção 3.2). Os valores considerados no presente estudo são apresentados a negrito (secção 3.2).

	Aterros sanitários em Portugal continental	Parâmetros do modelo (de Doka 2009)
Volume do aterro (m ³)	1 601 468 Nota 1	1 800 000
Capacidade do aterro (ton)	1 662 487 Nota 1	1 800 000
Consumo de água (l/ton resíduos)	de 5,5 a 230, média=69 Nota 2	Não considerado
Consumo de electricidade (kWh/ton resíduos)	de 1,1 a 12, média=4,7 Nota 3	1,365
Consumo de Diesel (l/ton resíduos)	de 0,58 a 15, média=2,9 Nota 4	1,3
Tratamento do biogás	Só para 3 aterros (5% da capacidade total) a recolha de gás não é referida. Em 9 aterros (60% da capacidade total dos aterros) existe ou está prevista a recuperação energética do biogás em electricidade. Em todos os outros (35% da capacidade) existe ou está prevista a queima sem recuperação de energia. Nota 5. Assumindo uma eficiência de recolha de 40%: - 38% do total de biogás produzido é recolhido; 62% é directamente emitido; - 66,7% do gás recolhido é recuperado e 33,3% é queimado.	47% emitido directamente. 53% captado: - 66% recuperado (electricidade e calor, eficiência de 27,8 e 13,5 respectivamente); - 34% queimado sem recuperação energética.
Tratamento do lixiviado	A quantificação da produção de lixiviado não está disponível. Todos os aterros têm tratamento local do lixiviado ou pré-tratamento antes do envio para uma unidade municipal de tratamento de águas residuais. As lamas resultantes são depositadas em aterro.	Produção de lixiviado: 0,025 l/ano/kg resíduos Estação municipal de tratamento de águas residuais + incineração das lamas.

Nota 1. Média de 26 aterros sanitários.

Nota 2. De 19 aterros sanitários (7 não reportam o consumo de água).

Nota 3. De 20 aterros sanitários (5 não reportam o consumo de electricidade e o valor de 72 kWh/ton resíduos reportado para um dos aterros foi excluído).

Nota 4. De 19 aterros sanitários (6 não reportam o consumo de diesel e o valor de 18 709 l/ton resíduos reportado para um dos aterros foi excluído).

Nota 5. Mesmo os aterros com recuperação energética de biogás têm a alternativa de queima de gás sem recuperação energética como recurso.

Na Figura 2 é apresentado o sistema *Aterro*, considerado neste estudo, com a identificação dos diferentes processos e as principais entradas e saídas.

No processo de recepção e deposição dos resíduos em aterro é consumida água para consumo humano, em balneários e instalações sanitárias, lavagens (incluindo pavimentos, viaturas e rodados), rega e sistemas de incêndio. Esta água pode ser proveniente da rede pública ou de captações próprias. O gasóleo é consumido nos equipamentos móveis e a electricidade essencialmente na iluminação, mas também no eventual aquecimento dos edifícios administrativos.

O biogás captado é encaminhado para uma unidade de tratamento onde é simplesmente queimado ou usado para recuperação de energia. O biogás não captado, essencialmente o que resulta do facto de a eficiência de captação não ser 100%, é libertado para o ambiente. De ambos resultam emissões para o ar. O lixiviado produzido durante 100 anos é encaminhado para tratamento de onde resultam lamas. Após esse período o lixiviado produzido é libertado directamente para o ambiente.

2.2.1.2. Sistema 2: Incineração

Neste sistema o processo de recolha dos resíduos é em tudo semelhante ao anterior, mas o processo de tratamento é a combustão, e, por isso, os resíduos são transportados para a unidade de incineração do sistema de gestão de resíduos a que pertence o município em causa.

As duas unidades de incineração de RSU existentes em Portugal continental estão em funcionamento desde 2000, uma delas pertence à Valorsul e outra à Lipor. Em ambos os casos o processo de queima é do tipo *mass-burn* com recuperação de energia eléctrica.

Estas duas incineradoras foram caracterizadas tanto em termos de tecnologia dos processos, como do seu funcionamento em relação ao consumo de recursos e emissões, para o que foram consultadas as respectivas licenças ambientais (APA 2014c, APA 2014d) e publicações oficiais. Em 2012 as duas unidades incineraram: Lipor – 391 623 ton e Valorsul – 498 275 ton de RSU. Ambas as unidades estão equipadas com: (i) separação magnética de sucata ferrosa nas escórias; (ii) sistema de redução selectiva não catalítica (SNCR – Selective Non-Catalytic Reduction) de óxidos de azoto (NOx) por injeção de solução aquosa de amónia ou ureia na base da câmara de combustão; e, (iii) sistema de tratamento de gases de combustão composto por reactor e filtro de mangas – no reactor decorre a neutralização de gases ácidos (SO₂, HCl e HF) por via semi-húmida, por injeção de leite de cal, e aí é também injectado carvão activado para remoção de dioxinas, furanos e metais pesados, principalmente mercúrio. A quantidade de solução injectada para reduzir as emissões de NOx depende da carga térmica do forno e

dos valores nos gases de combustão (APA 2014d). O leite de cal é usualmente preparado a partir de cal apagada, Ca(OH)_2 (Bicocchi1998).

Na Figura 3 está esquematizado o sistema *Incineração*, considerado neste estudo, com a identificação dos diferentes processos e principais entradas e saídas. Da queima dos resíduos resultam emissões gasosas e resíduos sólidos – escórias e cinzas. As emissões gasosas são tratadas como anteriormente referido. As escórias, após remoção da sucata ferrosa, são encaminhadas para aterro. As cinzas, juntamente com os resíduos da depuração dos gases que decorre no reactor, são solidificadas com cimento e também encaminhadas para deposição em aterro. Dos aterros de cinzas e escórias resultam lixiviados *short* e *long-term* (>100 anos).

2.2.1.3. Sistema 3: Reciclagem

Neste sistema, os consumidores depositam as suas pilhas usadas em locais próprios, tanto em determinadas instituições como nas vias públicas. Daí, são recolhidas e transportadas para a unidade de triagem de onde são depois encaminhadas para reciclagem fora do País. Nos processos de deposição e/ou transporte são usados pilhões, específicos para este fim, constituídos por duas caixas de cartão. Em Xará et al 2014 (capítulo 5 deste texto) é apresentado um estudo de ACV de alternativas de reciclagem de pilhas alcalinas oriundas de Portugal continental. No presente trabalho é considerado o processo de reciclagem de Fernwärme Wien, Áustria, integrado no sistema que tem origem na recolha das pilhas, e que é descrito com detalhe nesse estudo.

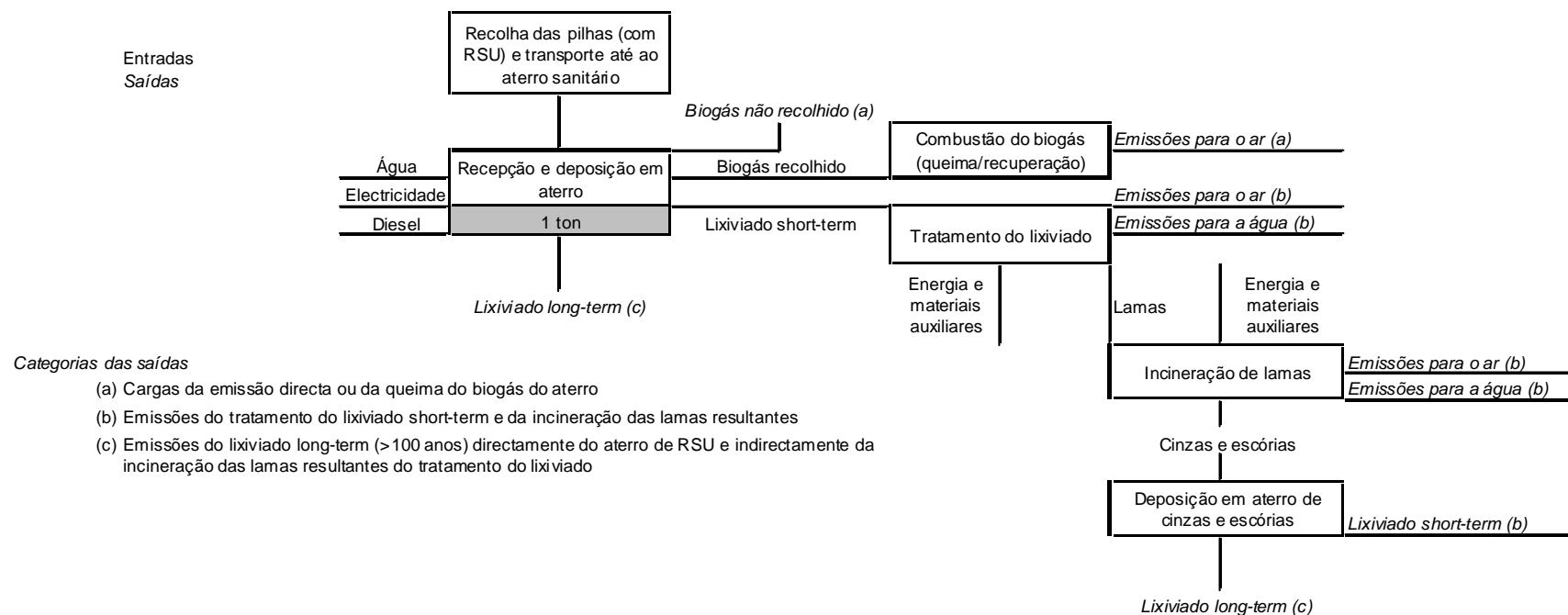


Figura 2. Fronteira do Sistema 1, Aterro.

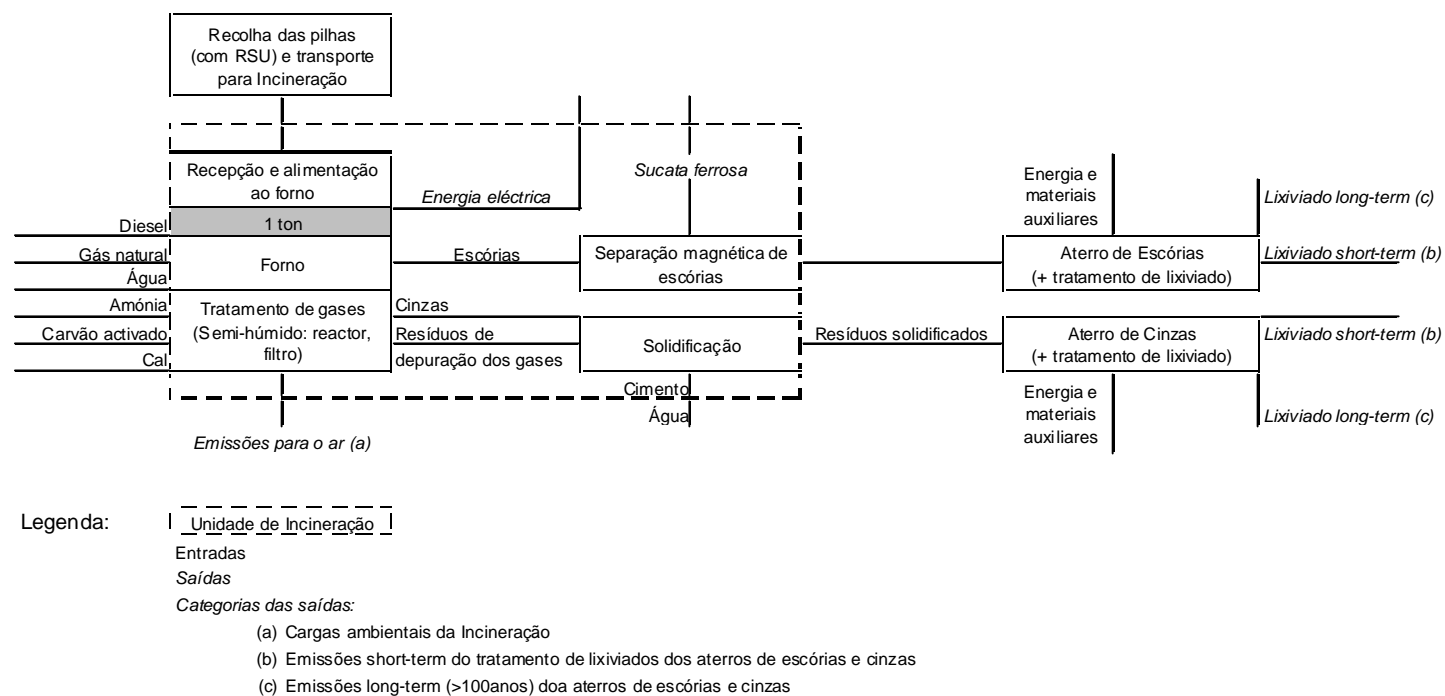


Figura 3. Fronteira do Sistema 2, Incineração.

2.2.2. Funções dos sistemas

Os sistemas em estudo têm como função principal a gestão das pilhas usadas desde a sua entrega/deposição pelo consumidor. No sistema de reciclagem existe, adicionalmente, recuperação de materiais e nos de deposição em aterro e incineração existe, adicionalmente, valorização energética. Neste estudo, a quantificação destes fluxos e a vantagem ambiental inerente é apresentada separadamente, de modo a avaliar o seu efeito nos respectivos sistemas em análise.

2.2.3. Unidade funcional e unidade de referência

Neste estudo, a unidade funcional é o tratamento de uma determinada quantidade de pilhas encaminhadas para um destino final – deposição em aterro, incineração ou reciclagem. Como unidade de referência adopta-se a quantidade de 1000 kg de pilhas alcalinas domésticas usadas, formato AA, o que corresponde a cerca de 42 553 pilhas (assumindo uma massa média de 23,5 g/pilha).

2.2.4. Fronteira dos sistemas

Em cada sistema, e, por isso, no presente estudo, são considerados os processos que fazem parte do ciclo de vida dos resíduos em análise – as pilhas alcalinas domésticas – desde a sua entrega/deposição pelo consumidor até que as emissões decorrentes da alternativa de gestão a que estas pilhas são submetidas passam a fazer parte integrante do ambiente.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os fluxogramas individuais dos sistemas *Deposição em aterro* e *Incineração*, representando os processos considerados no âmbito do estudo e as suas inter-relações e onde são identificados os principais fluxos de entrada e saída.

Para o sistema 1 (Figura 2) – *Deposição em aterro* – são considerados os seguintes processos:

- Recepção e deposição dos resíduos;
- Tratamento do biogás;
- Tratamento do lixiviado;
- Incineração das lamas resultantes do tratamento do lixiviado;
- Deposição em aterro das escórias e das cinzas.

Para o sistema 2 (Figura 3) – *Incineração* – são considerados os seguintes processos:

- Recepção e queima dos resíduos;
- Tratamento dos gases de queima;
- Separação magnética das escórias;

- Solidificação das cinzas e dos resíduos de tratamento dos gases;
- Deposição em aterro das escórias e das cinzas inertizadas e tratamentos dos respectivos lixiviados.

Para o sistema 3 – *Reciclagem* – são considerados os processos indicados em Xará et al 2014 (capítulo 5 deste texto) para o sistema de reciclagem na Áustria. Os processos foram agrupados e o sistema foi dividido em: fabrico dos pilhões; distribuição dos pilhões vazios; recolha e triagem das pilhas; transporte internacional das pilhas para reciclagem e processo de reciclagem.

A produção de materiais e de energia necessária aos processos anteriores são também considerados, de modo que, os fluxos de entrada e saída dos sistemas em estudo são considerados elementares. Qualquer excepção a esta abordagem é devidamente justificada na secção do inventário. As distâncias de transporte são listadas no inventário.

Tal como referido em Xará et al 2014 (capítulo 5 deste texto), os materiais recuperados nos processos de reciclagem são passíveis de substituir materiais virgens a usar em outros processos produtivos e geralmente associados a vantagens ambientais. Apesar de não ser consensual o sistema ao qual esta eventual vantagem ambiental deva ser alocada – ao sistema em que o material é recuperado ou aquele em que é utilizado como matéria-prima em substituição de material virgem – neste estudo, esses materiais são identificados no inventário de cada sistema e considerados na fase de avaliação de impactos separadamente, de modo a avaliar o seu efeito no resultado global do sistema. A mesma abordagem foi aplicada à recuperação de energia no aterro e na incineração.

2.2.5. Requisitos de dados e requisitos da qualidade dos dados

Tendo em conta que o objectivo do estudo está focado na avaliação do potencial impacto ambiental das alternativas de gestão de pilhas usadas recolhidas em Portugal continental, é de todo necessário que os dados utilizados espelhem essa realidade. Assim, na caracterização e modelação de cada processo foram utilizados dados primários, tanto laboratoriais como das entidades envolvidas na gestão dos resíduos, e dados secundários obtidos em publicações oficiais e científicas e também na base de dados Ecoinvent (Ecoinvent 2010). No inventário de cada sistema é indicada a origem dos dados usados.

2.2.6. Procedimentos de alocação

No presente estudo foram utilizados procedimentos de alocação, particularmente na definição dos inventários dos diferentes processos. Estes estão devidamente identificados nas referências bibliográficas de apoio ao inventário de cada processo.

2.2.7. Categorias de impacto seleccionadas e metodologia da avaliação de impacto

Um requisito claro da norma ISO14044 e que aparece várias vezes em relatórios publicados, é que os factores de caracterização, usados para converter os resultados do inventário no impacto ambiental, sejam baseados em mecanismos ambientais que ligam intervenções (feitas pelo homem) a um conjunto de áreas de protecção. O fim do mecanismo ambiental é chamado de impacto final (*endpoint*). Um ponto posicionado a meio do mecanismo ambiental pode ser escolhido como um indicador – muitas vezes referido como o ponto médio (Goedkoop et al 2013).

Tendo em conta o objectivo definido para o estudo, foi escolhido o método de avaliação de impactos ReCiPe 2014, versão 1.11 (<http://www.lcia-recipe.net/>) com resultados ao nível do ponto médio e para a perspectiva *Hierarchist* (Goedkoop et al 2013). As categorias de impacto consideradas, as respectivas abreviaturas e unidades são apresentadas na Tabela 2. Estas categorias de impacto pertencem às áreas de protecção de Saúde humana, Ecossistema e Recursos, também indicadas na Tabela 2.

2.2.8. Interpretação a ser utilizada

Uma vez que se pretende comparar as três alternativas de gestão das pilhas usadas, a interpretação inclui a comparação dos resultados para cada categoria de impacto, de modo a inferir sobre o efeito de cada alternativa em cada questão ambiental.

Adicionalmente, para cada categoria de impacto e cada alternativa, serão identificados os processos ou os fluxos elementares que mais contribuem para esse resultado. Esta análise permite, assim, indicar as oportunidades de melhoria de cada alternativa de gestão em cada questão ambiental.

Tal como referido na definição do objectivo (2.1), a interpretação inclui também a análise de dois perfis ambientais de gestão de pilhas alcalinas usadas em Portugal continental, onde coexistem as três alternativas referidas, que são designadas por 2012 e 2016. Estes foram estabelecidos considerando que 25% e 45% das pilhas descartadas, respectivamente, são selectivamente recolhidas e recicladas, e que as restantes são recolhidas com os resíduos indiferenciados e submetidas aos processos de deposição em aterro e de incineração na mesma proporção da verificada para esses resíduos em 2012 (ver 2.2.1), o que resulta em: (i) reciclagem – 25% e 45%; (ii) deposição em aterro – 56% e 41%; e, (iii) incineração – 19% e 14%. As taxas de reciclagem de 25% e 45% correspondem aos limites legais de recolha e reciclagem estabelecidos para 2012 e 2016 pela legislação em vigor (Xará et al 2014).

Tanto na comparação das alternativas de gestão, como na análise dos perfis ambientais, é feita uma avaliação suplementar das vantagens ambientais que resultam da recuperação de

materiais – na reciclagem e na incineração – e da recuperação de energia – na incineração e na deposição em aterro.

2.2.9. Pressupostos, escolhas de valor e elementos opcionais

Para a realização do presente estudo foram considerados vários pressupostos. Em cada caso essa situação é claramente apresentada na secção do inventário. Na fase de *Interpretação* (secção 5) é também analisada a influência dos pressupostos no resultado final aquando da identificação dos processos do inventário que mais contribuem para o resultado de cada alternativa de gestão para cada categoria de impacto.

2.2.10. Limitações

A caracterização dos sistemas em estudo, a sua análise em termos de inventário, a avaliação de impactos e a interpretação têm associados os pressupostos anteriormente referidos. Assim, relativamente às limitações do estudo realizado, apenas se poderá acrescentar que o seu resultado diz respeito aos sistemas descritos neste trabalho tendo em conta os pressupostos referidos e as limitações de conhecimento reflectidas nos dados e no método de avaliação de impactos usados.

2.2.11. Tipo de revisão crítica

Uma vez que o presente estudo envolve a comparação do desempenho ambiental de alternativas de gestão de pilhas usadas e está prevista a publicação dos seus resultados, a revisão crítica foi realizada por revisores convidados. O âmbito desta revisão é a globalidade do estudo. Esta revisão cumpre os requisitos de revisão estabelecidos nas normas de referência. Dada a diversidade de processos e tecnologias incluídas neste trabalho é expectável que cada elemento de revisão foque a sua análise nos temas em que possui mais competências.

Tabela 2. Categorias de impacto e respectivas abreviaturas, unidades e área de protecção do ambiente, do método de avaliação de impactos ReCiPE ao nível do ponto médio (Goedkoop et al 2013).

Categoria de impacto	Abreviatura	Unidades	Área de protecção
Depleção da camada de ozono	OD	kg CFC-11 eq	Saúde humana
Toxicidade humana	HT	kg 1,4-DB eq	Saúde humana
Radiação ionizante	IR	kg U ₂₃₅ eq	Saúde humana
Formação de oxidantes fotoquímicos	POF	kg NMVOC	Saúde humana
Formação de partículas	PMF	kg PM ₁₀ eq	Saúde humana
Alterações climáticas	CC	kg CO ₂ eq	Ecosistema *
Ecotoxicidade terrestre	TET	kg 1,4-DB eq	Ecosistema
Acidificação terrestre	TA	kg SO ₂ eq	Ecosistema
Ocupação de solo agrícola	ALO	m ² ×ano	Ecosistema
Ocupação de solo urbano	ULO	m ² ×ano	Ecosistema
Transformação de solo natural	NLT	m ²	Ecosistema
Ecotoxicidade marinha	MET	kg 1,4-DB eq	Ecosistema
Eutrofização marinha	ME	kg N eq	Ecosistema *
Eutrofização de água doce	FE	kg P eq	Ecosistema
Ecotoxicidade de água doce	FET	kg 1,4-DB eq	Ecosistema
Depleção de recursos fósseis	FD	kg petróleo eq	Recursos
Depleção de recursos minerais	MD	kg Fe eq	Recursos
Depleção de água	WD	m ³	Recursos *

* O método ReCiPe liga, por modelação, as categorias de ponto médio até às categorias de impacto final (não utilizadas aqui) que estão associadas às áreas de protecção indicadas nesta tabela. Esta ligação não é quantitativamente estabelecida para ME e WD e para CC a ligação é às áreas de protecção Ecosistema e Saúde humana. Para simplificar, mas porque se pretende utilizar a denominação de Área de protecção, para essas categorias de impacto é considerada a área Ecosistema.

3. INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA

Para cada sistema em estudo foram recolhidos dados para a descrição e caracterização de todos os processos identificados dentro da sua fronteira. Esta caracterização incluiu a identificação e quantificação dos fluxos de entrada e de saída, tendo sido consideradas as seguintes categorias de dados:

- entradas de energia, matérias-primas e materiais auxiliares;
- saídas de produtos, co-produtos e resíduos;
- emissões para o ar, descargas para a água e solo.

Foram utilizados dados primários, tanto laboratoriais como das entidades envolvidas na gestão dos resíduos, e dados secundários, obtidos em publicações oficiais e também na base de dados Ecoinvent (Ecoinvent 2010).

Tanto no processo de deposição em aterro como no de incineração, o fluxo de resíduos em estudo – as pilhas alcalinas – fazem parte de uma mistura de resíduos indiferenciados que engloba uma grande diversidade de materiais e objectos. Neste estudo pretendemos apenas quantificar os recursos e emissões de cada processo (deposição em aterro e incineração) que estão associados a esse fluxo de resíduos, pelo que foi necessário estimar essas entradas e saídas para este caso particular. Algumas dessas entradas e saídas são alocadas a este fluxo com base na sua massa e outras com base nas suas propriedades, em particular na sua composição.

3.1. COMPOSIÇÃO DAS PILHAS

As pilhas consideradas neste estudo foram caracterizadas laboratorialmente (Almeida et al. 2006, capítulo 2 deste texto) em termos dos seus componentes estruturais e respectivos materiais de base, peso seco, teor de humidade, teor de cinzas, poder calorífico superior, zinco e óxido de zinco no ânodo, manganês e C no cátodo, KOH, sulfatos e cloretos no ânodo e no cátodo, e diversos outros metais em cada componente. A composição elementar dos diferentes componentes foi também determinada. Esta e outras características necessárias no presente estudo são apresentadas na Tabela 3, onde são também indicadas as bases de cálculo e/ou de estimativa.

Table 3. Caracterização das pilhas consideradas no presente estudo.

Componentes das pilhas			terminal negativo + separador metálico + colector catódico	colector anódico	anilha de plástico	manga de plástico exterior	isolador + separador	cátodo	ânodo
Material de base			aço	aço niquelado	PA	PVC	papel	MnO ₂ , C, KOH	Zn, ZnO, KOH
Inerte ou combustível			inerte	inerte	combustível	combustível	combustível	combustível	combustível
Quantidade por pilha (g/pilha) (1)			4,68	0,438	0,218	0,237	0,225	12,8	4,86
Fracção (kg/kg pilha)			0,20	0,02	0,01	0,01	0,01	0,55	0,21
Poder calorífico superior (1)	Ho	MJ/kg	0,0	0,0	34,5	20,0	23,2	6,28	4,88
Poder calorífico inferior (1)	Hu	MJ/kg	0,0	0,0	32,6	19,1	22,1	6,28	4,88
Teor de humidade (1)	H ₂ O	kg/kg waste			1,4E-02	1,7E-02	5,9E-02	7,7E-02	2,1E-01
Oxigénio	O	kg/kg waste			1,4E-01 (4)		4,5E-01 (4)	4,2E-01 (3)	7,8E-02 (3)
Hidrogénio	H	kg/kg waste			9,6E-02 (4)	4,7E-02 (4)	5,7E-02 (4)		
Carbono	C	kg/kg waste	1,0E-03 (2)		6,3E-01 (4)	3,8E-01 (4)	4,1E-01 (4)	5,5E-02 (5)	0,0E+00 (5)
Enxofre	S	kg/kg waste						1,1E-03 (5)	2,7E-05 (5)
Azoto	N	kg/kg waste			1,2E-01 (4)				
Cloro	Cl	kg/kg waste				5,6E-01 (4)		9,2E-06 (5)	5,6E-05 (5)
Arsénio (6)	As	kg/kg waste	4,3E-06	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	7,5E-08	5,7E-08
Cádmio (6)	Cd	kg/kg waste	1,3E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
Cobalto (6)	Co	kg/kg waste	1,1E-04	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	2,6E-05	0,0E+00
Crómio (6)	Cr	kg/kg waste	2,0E-03	1,7E-05	3,2E-05	2,4E-04	1,8E-04	7,4E-06	0,0E+00
Cobre (6)	Cu	kg/kg waste	9,2E-05	6,4E-01	0,0E+00	4,5E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00

Mercúrio (6)	Hg	kg/kg waste	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	2,9E-07	0,0E+00
Mangansês (6)	Mn	kg/kg waste	2,2E-03	0,0E+00	2,0E-04	5,7E-05	9,5E-04	4,2E-01	1,4E-05
Níquel (6)	Ni	kg/kg waste	1,4E-02	3,5E-05	4,6E-05	1,2E-04	1,2E-04	2,2E-05	0,0E+00
Chumbo (6)	Pb	kg/kg waste	1,0E-04	5,5E-05	8,6E-05	1,1E-04	3,5E-04	3,1E-05	3,6E-05
Antimónio (6)	Sb	kg/kg waste	9,4E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
Estanho	Sn	kg/kg waste		5,5E-03 (3)					
Vanádio (6)	V	kg/kg waste	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
Zinco (6)	Zn	kg/kg waste	5,1E-05	3,4E-01	5,1E-04	2,4E-04	1,8E-02	8,8E-03	6,5E-01
Tálio (6)	Tl	kg/kg waste	7,1E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	8,4E-05	0,0E+00
Silício (6)	Si	kg/kg waste	1,8E-04	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
Ferro	Fe	kg/kg waste	9,8E-01 (3)	1,1E-02 (3)					
Alumínio	Al	kg/kg waste		5,5E-03 (3)					
Potássio	K	kg/kg waste						2,5E-02 (5)	6,7E-02 (5)
Soma		kg/kg waste	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fracção de ferro metálico/reciclável (7)			1	0	0	0	0	0	0
Fracção de carbono biogénico (7)			0	0	0	0	1	0	0
Degradabilidade em aterro sanitário em 100 anos (%) (8)			0,3	0,3	1	4	1	0	3

(1) De Almeida et al. 2006, Tabela 1. Devido ao intervalo de variação do teor de humidade do ânodo, este foi obtido por balanço (pela diferença da soma das massas de todos os componentes e a massa média total das pilhas).

(2) Estimado.

(3) Calculado pela diferença para perfazer a massa total de 1 (em kg/kg resíduo). No colector anódico a quantidade foi repartida entre Fe (50%) e Sn e Al (25% cada).

(4) Composição calculada a partir da fórmula química. PA = (C₆H₁₁ON)_n; Papel = (C₆H₁₀O₅)_n; PVC = (CH₂CHCl)_n

(5) De Almeida et al. 2006, Tabela 2. Foi considerado que K está igualmente dissolvido na humidade do cátodo e do ânodo.

(6) De Almeida et al. 2006, Tabela 4.

(7) "fracção de ferro ..." e "fracção de carbono ..." estimadas por comparação com materiais semelhantes.

(8) Degradabilidade estimada na modelação da deposição em aterro (ver 3.2).

3.2. DEPOSIÇÃO EM ATERRO

As entradas e saídas do sistema *Aterro*, relativas à deposição de 1 kg das pilhas em estudo, foram determinadas usando o modelo proposto por Doka, 2009.

Neste modelo são considerados vários parâmetros relativos aos aterros, alguns dos quais foram comparados com os correspondentes para os aterros de Portugal continental. Os parâmetros de consumo de água e de tratamento de gases desse modelo foram alterados para melhor corresponder à realidade em estudo. Os restantes foram considerados apropriados (ver Tabela 1). Apesar de em Portugal não existir incineração de lamas neste estudo considerou-se a incineração das lamas resultantes do processo de tratamento dos lixiviados do aterro pois esta é considerada uma boa prática que poderá vir a ser adoptada no País, e como tal uma boa base de referência. Os resíduos resultantes desta incineração são depois depositados em aterro – as escórias (*slag compartment*) e as cinzas (*residual material landfill*). Não foram alterados os parâmetros destes processos.

Este modelo baseia-se na definição de coeficientes de transferência (TK) para cada elemento, que ao serem aplicados à composição das pilhas permitem quantificar as diferentes emissões que são divididas em emissões *short-term* (que ocorrem durante os primeiros 100 anos) e emissões *long-term* (que ocorrem de 100 a 60 000 anos após a deposição dos resíduos) (Doka 2009). As emissões *short-term* incluem as emissões para o gás e para o lixiviado que vai ser sujeito a tratamento; as emissões *long-term* são unicamente o lixiviado *long-term* (Figura 2). Na determinação das emissões de alguns elementos considera-se a sua especiação, pois diferentes compostos têm diferente efeito ambiental. No caso específico das emissões de compostos de carbono (CO, CO₂ e CH₄) distinguem-se as emissões de origem fóssil e biogénica.

Os coeficientes de transferência *short-term*, tanto para o gás (TK *short-term* gás ou simplesmente TK gás) como para o lixiviado (TK *short-term* lixiviado) são obtidos pelo produto da *taxa de degradação elementar*, *De*, para o resíduo em análise (que se obtém da degradabilidade de cada componente das pilhas em 100 anos e da sua composição elementar), pelo *factor de libertação (release factor)*, *re*, e pela fracção (%) de transferência de cada elemento para o gás e para o lixiviado, respectivamente. A degradabilidade de cada componente das pilhas em 100 anos e a sua composição elementar é definida especificamente para este resíduo; o factor de libertação e a fracção de transferência do elemento para o gás e para o lixiviado são obtidos de referências bibliográficas (Doka 2009). As fracções de transferência para o gás e para o lixiviado totalizam 100%. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros usados no cálculo de coeficientes de transferência para a modelação do processo de aterro (Doka, 2009)

Elemento	Factor de libertação (% de material degradado que é emitido)	%gás (% de emissões <i>short-term</i> para o gás)
H ₂ O	100	0
O	100	97,1
H	100	97,1
C	100	97,1
S	43,8	14,9
N	250	6,44
Cl	255	1,38
As	18	1,38
Cd	17,7	0,662
Co	32,2	0,025
Cr	1,14	0,025
Cu	0,49	0,029
Hg	9,59	28,6
Mn	115	0,025
Ni	5,82	0,025
Pb	0,59	0,033
Sb	10,5	0,025
Sn	0,59	0,025
Zn	4,74	0,022
Tl	5,82	0,025
Si	5	0,025
Fe	1,37	0,025
Al	5	0,025
K	73,1	0,025

A degradabilidade é homogênea, ou seja, é igual para todos os elementos da mesma matriz, i.e., do mesmo componente das pilhas, mas o factor de libertação é específico de cada elemento químico (Doka 2009).

Os coeficientes de transferência para as emissões *long-term* (TK *long-term* lixiviado) têm em conta o que não foi degradado nos primeiros 100 anos.

Na aplicação deste modelo foram usados os resultados obtidos nos diversos ensaios de lixiviação previamente realizados nas pilhas em estudo (Xará et al 2009, Xará et al 2013) para estimar a degradabilidade de cada componente das pilhas, valores que são apresentados na Tabela 3.

Na Tabela 5 apresentam-se as entradas e saídas para a deposição em aterro de 1 kg de pilhas, mas também os dados utilizados, os cálculos, os pressupostos, os processos de alocação e a fonte de dados para o inventário. Os detalhes sobre a modelação deste sistema são seguidamente apresentados, com referência às notas dessa tabela.

- (1) Infra-estrutura e recursos e emissões específicas do processo para o aterro. Calculados tendo em conta a quantidade de pilhas a depositar (1 kg) e a capacidade do aterro (1 800 000 ton). As cargas específicas do processo foram determinadas tendo em conta o consumo de água nos aterros existentes no País (Tabela 1) e a matriz eléctrica de Portugal.
- (2) Infra-estrutura e recursos necessários para o tratamento de lixiviado *short-term* (0-100a) em estação de tratamento de águas residuais. Calculado, a partir da quantidade e da composição do lixiviado produzido, tendo em conta a composição das pilhas, de acordo com Doka 2009.
- (3) As emissões atmosféricas provenientes de libertação directa ou da combustão do biogás do aterro são determinadas por aplicação do TK gás à composição das pilhas. No texto (secção 3.2) é explicado o cálculo do TK gás. Destas emissões, 62% corresponde a gás não captado (Tabela 1) pelo que é directamente emitido e, o 38% restante é sujeito a combustão; deste, 33,3% é queimado e libertado e 66,7% é sujeito a recuperação energética (Tabela 1). Para C, S, N e Cl é considerada a seguinte especiação:
 - a. Para o C - CO₂, CO, CH₄, NMVOC e Partículas. Emissões de CO₂ e CH₄ existem tanto no gás emitido directamente como no resultante da combustão; todas as outras substâncias existem somente no gás resultante da combustão.
Para cada substância, tanto a emissão directa como a resultante da combustão, são calculadas usando a respectiva emissão total de C (directa e resultante da combustão) e o teor de cada substância por g de C respectivamente no gás do aterro (raw) ou no gás proveniente da combustão, obtidos na literatura;
 - Para o gás do aterro (raw, emissão directa) os dados reportados são (Doka 2009): CO₂ – 1,6; CH₄ – 0,75 g de composto por g de C.
 - Para gás resultante da combustão os dados reportados são (Doka 2009): CO₂ – 3,7; CO – 3,1E-04; CH₄ – 2,5E-05; NMVOC – 5,9E-06; Partículas (assumido <2,5µm) – 1,0E-04 g de composto por g de C.
 - Para CO₂, CO e CH₄ as fracções fóssil e biogénica são separadamente quantificadas usando a respectiva fracção de C fóssil no resíduo degradado.
 - b. Para o S – SO₂; e para o Cl – HCl; ambos estão presentes tanto no gás emitido directamente como no resultante da combustão. No cálculo é considerado o aumento de massa devido à especiação em SO₂ (2) e HCl (1.03).
 - c. Para o N – NO₂; somente presente no gás resultante da combustão. O cálculo é semelhante ao explicado para os compostos de C, usando o teor de NO₂ por g de N no gás resultante da queima igual a 8,5E-03 (Doka 2009).

- (4) As emissões (para a água, ar e de calor) resultantes tanto do tratamento do lixiviado *short-term* como da incineração das lamas resultantes são calculadas a partir da quantidade e composição do lixiviado: a quantidade de lixiviado é considerada igual a 2,5E-03 m³ por kg de resíduos nos 100 anos (Doka 2009); a composição do lixiviado é obtida pela aplicação do TK *short-term* lixiviado à composição das pilhas. No texto (secção 3.2) é explicado o cálculo de TK *short-term* lixiviado.

Para S e N é considerada a seguinte especiação no lixiviado a tratar:

- a. Para o S – SO₄²⁻; é considerado que todo o S está sob a forma de sulfato.
- b. Para o N – NH₄⁺ (31,7%), Norg (66,6%), NO₂⁻ (0,7%) and NO₃⁻ (1,0%); a fracção do N total em cada espécie foi obtida da literatura (Doka 2009).

Os modelos usados tanto para os processos de tratamento de lixiviado como para a incineração das lamas resultantes são de Doka 2009 sem qualquer alteração, e, portanto, os cálculos não são aqui detalhados. Nesse modelo, que inclui as cargas ambientais directas do próprio tratamento do lixiviado, mas também do tratamento das lamas resultantes (incineração e posterior deposição em aterro das cinzas) são calculados, para cada poluente do lixiviado, factores individuais que descrevem as cargas ambientais associadas a 1 kg de poluente em 1m³ de águas residuais.

- (5) As emissões do lixiviado *long-term* leachate (>100a) directamente do aterro de RSU são obtidas por aplicação do TK *long-term* lixiviado à composição das pilhas. No texto (secção 3.2) é explicado o cálculo do TK *long-term* lixiviado.

Para C, S e N é considerada a seguinte especiação no lixiviado:

- a. Para o C – As emissões de CBO e CQO são determinadas a partir do COT usando as respectivas razões (~0,26 para CBO e ~1,1 para CQO, para lixiviado de aterro, de Doka 2009); Também é considerado que COT=COD.
- b. Para S – SO_4^- (93,1%) e H_2S (6,9%);
- c. Para N – NH_4^+ (31,7%), Norg (66,6%), NO_2^- (0,7%) e NO_3^- (1,0%);

A fracção do S e N total em cada espécie no lixiviado é obtida da literatura (Doka 2009).

As emissões resultantes da incineração das lamas do tratamento do lixiviado são obtidas tal como explicado no final da nota 4.

- (6) Calor produzido na combustão do carbono: obtido pelo produto da quantidade de C no CH_4 existente no gás sujeito a combustão e o calor de combustão do C considerado igual a 40 MJ/kg (Doka 2009). A parte desperdiçada (*heat waste*) corresponde à fracção de gás queimado e não sujeito a recuperação energética (33,3%).
- (7) A restante emissão de calor *short-term* é obtida a partir do calor libertado em 100 anos, descontando o C sujeito a combustão (nota 6) e o C emitido directamente como CH_4 (nota 3). O calor libertado em 100 anos é calculado a partir do poder calorífico superior dos diversos componentes das pilhas e a fracção de cada um degradada em 100 anos.
- (8) A emissão de calor remanescente, *long-term*, é obtida do poder calorífico superior das pilhas, descontando o calor libertado em 100 anos (ver nota 7).
- (9) A produção de electricidade é calculada a partir da fracção de calor recuperado na combustão do carbono emitido, que é 66,7% do captado (nota 7) e usando uma eficiência de conversão de 13,5% (Doka 2009).

Tabela 5. Entradas, saídas e fonte de dados para o inventário da deposição em aterro de 1kg de pilhas alcalinas.

Entradas	Quantidade	Fonte de dados do inventário
Aterro sanitário (1)	5,6E-10 unit	Sanitary landfill facility /CH (Doka 2009)
Cargas específicas do processo, aterro sanitário (1)	1 kg	Process-specific burdens, sanitary landfill /CH (Doka 2009)
Infra-estruturas e recursos necessários para o tratamento do lixiviado <i>short-term</i> (2):		
Electricidade	2,7E-04 kWh	Electricity, low voltage, at grid /PT (Frischknecht et al 2007)
Combustível	1,74E-04 MJ	Light fuel oil, burned in boiler 100 kW, non-modulating /CH (Jungbluth 2007)
Gás natural	2,4E-04 MJ	Natural gas, burned in boiler modulating >100 kW /RER (Faist Emmenegger 2007)
Tratamento de resíduos de mistura de plásticos	3,9E-04 kg	Disposal, plastics, mixture, 15,3% water, to municipal incineration /CH (Doka 2009)
Tratamento de resíduos de papel	3,9E-04 kg	Disposal, paper, 11,2% water, to municipal incineration /CH (Doka 2009)
Rede de águas residuais	5,5E-10 km	Sewer grid, class 3 /CH (Doka 2009)
Estação de tratamento de águas residuais	1,4E-11 unit	Wastewater treatment plant, class 3 /CH (Doka 2009)
Infra-estruturas e recursos necessários para a incineração de lamas resultantes do tratamento de lixiviado <i>short-term</i> (2):		
Unidade de incineração de resíduos sólidos urbanos	9,9E-14 unit	Municipal waste incineration plant /CH (Doka 2009)
Cargas específicas do processo, incineração de resíduos urbanos	4,0E-04 kg	Process-specific burdens, municipal waste incineration /CH (Doka 2009)
Aterro de escórias	1,2E-14 unit	Slag compartment /CH (Doka 2009)
Cargas específicas do processo, aterro de escórias	7,0E-06 kg	Process-specific burdens, slag compartment /CH (Doka 2009)

Aterro de cinzas	3,4E-13 unit	Residual material landfill facility /CH (Doka 2009)
Cargas específicas do processo, aterro de cinzas	1,7E-04 kg	Process-specific burdens, residual material landfill /CH (Doka 2009)
Electricidade a partir de resíduos, na unidade de incineração de resíduos urbanos	5,7E-05 kWh	Electricity from waste, at municipal waste incineration plant /CH (Doka 2009)
Calor a partir de resíduos, na unidade de incineração de resíduos urbanos	3,3E-04 MJ	Heat from waste, at municipal waste incineration plant /CH (Doka 2009)
Hidróxido de sódio	2,0E-09 kg	Sodium hydroxide, 50% in H ₂ O, production mix, at plant /RER (Althaus et al 2007)
Cal	3,6E-10 kg	Quicklime, milled, packed, at plant /CH (Kellenberger et al 2007)
Ácido clorídrico	4,6E-08 kg	Hydrochloric acid, 30% in H ₂ O, at plant /RER (Althaus et al 2007)
Cloreto de ferro (III)	1,4E-05 kg	Iron (III) chloride, 40% in H ₂ O, at plant /CH (Althaus et al 2007)
Produtos químicos orgânicos	2,1E-09 kg	Chemicals organic, at plant /GLO (Althaus et al 2007)
Produtos químicos inorgânicos	7,6E-08 kg	Chemicals inorganic, at plant /GLO (Althaus et al 2007)
Cimento	6,6E-05 kg	Cement, unspecified, at plant /CH (Kellenberger et al 2007)
Deposição do cimento	1,7E-04 kg	Disposal, cement, hydrated, 0% water, to residual material landfill /CH (Doka 2009)
Transporte ferroviário	2,8E-05 tkm	Transport, freight, rail /RER (Spielmann et al 2007)
Transporte, caminhão	2,0E-05 tkm	Transport, lorry 20-28 t, fleet average /CH (Spielmann et al 2007)
Amônia	4,0E-08 kg	Ammonia, liquid, at regional storehouse /RER (Althaus et al 2007)
Gás natural, queimado em forno industrial	3,9E-06 MJ	Natural gas, burned in industrial furnace low-NO _x >100kW /RER (Faist Emmenegger 2007)
Dióxido de titânio	1,1E-09 kg	Titanium dioxide, production mix, at plant /RER (Althaus et al 2007)

Óxido de crómio		2,3E-11 kg	Chromium oxide, flakes, at plant /RER (Althaus et al 2007)
Saídas	Emissões atmosféricas provenientes de libertação directa e/ou combustão do biogás do aterro (Emissões atmosféricas, baixa densidade populacional *) Quantidade, kg (3)	Emissões atmosféricas provenientes do tratamento de lixiviado <i>short-term</i> e incineração das lamas resultantes (Emissões atmosféricas, elevada densidade populacional *) Quantidade, kg (4)	
Dióxido de carbono, biogénico	9,1E-05	3,3E-06	
Monóxido de carbono, biogénico	4,5E-09	1,6E-08	
Metano, biogénico	1,8E-05	6,8E-09	
Dióxido de carbono, fóssil	4,9E-04	1,8E-05	
Monóxido de carbono, fóssil	2,4E-08	8,5E-08	
Metano, fóssil	9,5E-05	3,7E-08	
NM VOC	5,4E-10	1,9E-10	
Partículas, < 2,5 µm	9,7E-09	---	
Dióxido de enxofre	2,2E-08	0	
Óxidos de azoto	5,9E-09	2,5E-07	
Amoníaco	---	2,5E-08	
Óxido de diazoto	---	7,0E-08	
Cianetos	---	7,1E-10	
Cloreto de hidrogénio	8,2E-06	0	
Arsénio	7,4E-12	1,5E-13	
Cádmio	9,0E-12	3,7E-14	
Cobalto	5,2E-12	3,3E-16	
Crómio	3,7E-12	5,4E-16	
Cobre	5,0E-11	9,6E-13	
Manganês	4,4E-10	4,7E-15	
Níquel	1,2E-10	8,3E-15	
Chumbo	7,3E-13	7,2E-14	
Antimónio	1,5E-12	2,9E-13	
Estanho	4,5E-13	1,4E-12	
Zinco	4,3E-08	2,2E-09	
Tálio	6,2E-13	1,2E-12	
Silício	1,3E-12	1,2E-11	
Ferro	2,0E-09	1,3E-10	

Alumínio	3,8E-12	2,3E-11
Potássio	7,6E-08	0
Saídas	Emissões para a água provenientes do tratamento de lixiviado <i>short-term</i> e incineração de lamas resultantes (** só do tratamento de lixiviado) (Emissões para a água, rio *) Quantidade, kg (4)	Emissões para a água provenientes do lixiviado <i>long-term</i> (>100a) directamente do aterro de RSU e indirectamente via incineração das lamas resultantes do tratamento de lixiviados (** só do lixiviado <i>long-term</i> do aterro de RSU) (Emissões <i>long-term</i> para a água, subterrânea *) Quantidade, kg (5)
Carência bioquímica de oxigénio	1,5E-06	2,9E-03
Carência química de oxigénio	4,6E-06	1,2E-02
Carbono orgânico total	1,2E-06	1,1E-02
Carbono orgânico dissolvido	1,1E-06	1,1E-02
Sulfato	1,9E-07 **	1,7E-03 **
Ácido sulfídrico	---	4,5E-05 **
Azoto (part.)	3,7E-07	---
Amónio, ião	1,4E-05	4,5E-04 **
Nitrato	5,0E-05	4,7E-05
Nitrito	2,9E-07	2,5E-05 **
Azoto orgânico	0	7,4E-04 **
Cloreto	5,7E-04 **	5,1E-03 **
Arsénio	4,6E-10	9,1E-07
Cádmio	6,8E-10	2,6E-06
Cobalto	1,1E-08	3,6E-05
Crómio VI	7,8E-09	1,8E-06
Cobre	4,6E-08	1,2E-02
Mercúrio	0	1,6E-07 **
Manganês	9,0E-07	2,2E-01
Níquel	3,0E-07	2,8E-03
Chumbo	2,4E-10	5,0E-05
Antimónio	4,0E-09	1,9E-06
Estanho	7,5E-10	1,0E-04

Zinco	5,9E-05	1,2E-01
Tálio	1,3E-09	6,0E-05
Silício	3,2E-10	6,9E-07
Ferro	4,1E-06	1,4E-02
Alumínio	9,2E-10	1,0E-04
Potássio	3,0E-04 **	2,7E-02 **
Crómio III	2,3E-11	---

Saídas, Perdas de calor	Quantidade, MJ
Emissões atmosféricas, baixa densidade populacional - proveniente da combustão do biogás do aterro	9,2E-04 (6)
Emissões para solo, industrial - proveniente da decomposição <i>short-term</i> dos resíduos (0-100a)	3,8E-02 (7)
Emissões para água, subterrânea, <i>long-term</i> - proveniente da decomposição <i>long-term</i> dos resíduos (>100a)	5,2 (8)
Emissões atmosféricas, elevada densidade populacional - proveniente da incineração de lamas resultantes do tratamento dos lixiviados <i>short-term</i>	1,0E-03 (4)
Emissões para água, rio - proveniente da incineração de lamas resultantes do tratamento dos lixiviados <i>short-term</i>	1,3E-04 (4)

Saídas	Quantidade, MJ	Fonte de dados do inventário
Produção de electricidade	2,5E-04 (9)	Electricity, production mix /PT (Frischknecht et al 2007)

* Compartmento ambiental (ver texto, secção 4).

3.3. INCINERAÇÃO

Na modelação do processo de incineração teve-se em conta a composição das pilhas apresentada anteriormente na secção 3.1 e na Tabela 3, em que, para além da composição elementar de cada componente, são incluídos o poder calorífico, a fracção de ferro metálico/reciclável e a fracção de C biogénico. Cada componente das pilhas foi também classificado como inerte ou combustível.

A modelação baseia-se na definição de coeficientes de transferência que quantificam a repartição de cada elemento químico presente nas pilhas entre as correntes de saída do processo de incineração. Geralmente considera-se que os componentes inertes vão totalmente para as escórias (Doka 2009) e que nos componentes combustíveis há uma repartição entre as correntes de saída, neste caso (de incineração com sistema de tratamento de gases por via semi-húmida) as emissões gasosas, as escórias e as cinzas.

Dada a especificidade do produto aqui em análise – as pilhas alcalinas domésticas – foram usados neste estudo coeficientes de transferência desenvolvidos para este fim em trabalhos laboratoriais de queima que estão descritos em Almeida et al 2009, complementados com dados da literatura devidamente referenciados. Estes coeficientes de transferência são apresentados e explicados na Tabela 6.

As escórias, após remoção magnética da sucata ferrosa para recuperação, são encaminhadas para deposição em aterro. As cinzas (que incluem os resíduos de depuração dos gases no reactor) são solidificadas com cimento e também encaminhadas para aterro próprio. As emissões gasosas (*raw gas*) são sujeitas a um processo de tratamento no qual ocorre a transferência de alguns elementos para as cinzas, juntamente com Ca(OH)_2 residual e carvão activado usados neste tratamento. A especiação dos elementos é também considerada.

Para estimar as emissões dos lixiviados dos aterros de escórias e de cinzas foram utilizados coeficientes de transferência estabelecidos para curto (*short-term*) e longo prazo (*long-term*) (Doka 2009), obtidos da literatura e apresentados na Tabela 7. A aplicação destes coeficientes para cada elemento nas escórias e nas cinzas permite estimar o seu teor nos lixiviados *short* e *long-term*, respectivamente.

Nos vários modelos desenvolvidos, com o objectivo de avaliar o impacto ambiental do processo de incineração em estudos de ACV de produtos, parece existir concordância na distinção entre consumo de recursos e emissões relacionadas com o processo e com o produto (resíduo):

- recursos e emissões específicas do processo são modeladas como sendo independentes das propriedades intrínsecas do produto e, tipicamente, com base na quantidade do produto;

- recursos e emissões específicas do produto são parcialmente ou totalmente determinadas por propriedades específicas do produto, mais frequentemente pela composição (Erichsen and Hauschild 2000).

Tabela 6. Coeficientes de transferência usados na modelação do processo de incineração.

Elemento	Coeficientes de transferência (%)		
	Cinzas	Emissões gasosas	Escórias
S (1)	1,40	0,132	98,46
Cl (1)	31,8	2,93	65,27
As (1)	0,0336	0,0288	99,94
Cd (1)	10,2	0,0534	89,74
Co (1)	1,08	0,00961	98,91
Cr (1)	10,0 *	0,614	89,39
Cu (1)	0,0313	0,00140	99,97
Fe (1)	0,223	0	99,78
Hg (1)	1,46	4,11	94,44
Mn (1)	0,0355	0	99,96
Ni (1)	0,0801	0,00010	99,92
Pb (1)	29,2	1,10	69,74
Sb (1)	0,289	0,0839	99,63
Tl (1)	0,712	0,0212	99,27
Zn (1)	6,53	0,0503	93,42
C (2)	0,30	98,15	1,55
H	0	100	0
N (2)	0	99,0	1,0
O (2)	0	96,6	3,4
K (2)	36,9	0,2	62,9

(1) Valores obtidos nos ensaios laboratoriais de incineração (de Almeida et al 2009). Os valores obtidos para o forno foram considerados em “cinzas”, os dos borbulhadores 1 e 2 foram considerados “emissões gasosas”. Os valores para “escórias” foram obtidos por balanço.

* O coeficiente de transferência do Cr para “cinzas” foi corrigido tendo em conta a análise dos resultados em Almeida et al 2009 e por comparação com outros valores em literatura.

(2) Valores obtidos de Koehler et al 2011, Supporting information, Tabela 10. Os valores apresentados para o C têm já em conta a transferência total para as escórias do C proveniente dos componentes inertes das pilhas. Para os elementos N, O e K esta situação não se coloca porque só existem nos componentes combustíveis.

Como não foram quantificadas laboratorialmente as emissões para os elementos Al, Si e Sn (consideradas irrelevantes) foram considerados os coeficientes de transferência para componentes inertes uma vez que esses elementos só estão presentes em componentes desse tipo.

Assim, as entradas específicas do processo são expressas por kg de resíduo enquanto as específicas do produto são expressas por uma quantidade ou teor de uma substância nesse resíduo.

Da incineração de resíduos resultam óxidos de azoto (NO_x) e outras emissões gasosas contendo azoto: NH₃, N₂O e CN. As emissões de NO_x são consideradas específicas do processo e do produto, isto é, parte é considerada como sendo formada a partir do azoto existente no ar de combustão (NO_x térmico ou específico do processo) e a outra parte a partir do azoto existente nos resíduos (NO_x combustível ou específico do resíduo ou do produto) ou mais precisamente, do N que é transferido do resíduo para os gases (*raw gas*) e pode assim formar estas emissões (Doka 2009).

Tabela 7. Coeficientes de transferência usados na modelação dos processos de deposição em aterro de cinzas e de escórias (Doka 2009).

Elemento	Coeficientes de transferência (%) escórias		Coeficientes de transferência (%) cinzas	
	<i>Short-term</i> 100 a	<i>Long-term</i> >100 years	<i>Short-term</i> 100 years	<i>Long-term</i> >100 years
C	0,18	99,82	0,108	64,625
S	9,12	90,88	10,73	89,27
N	18,88	81,12	18,88	81,12
Cl	86,38	13,62	28,60	71,40
As	0,150	99,85	100,0	0
Cd	0,051	99,949	0,001	0,679
Co	0,014	99,986	0,029	17,096
Cr	0,003	0,654	6,01	18,99
Cu	0,003	99,997	0,006	3,849
Hg	2,62	97,38	0,008	4,720
Mn	0,005	99,995	0,001	0,826
Ni	0,063	99,937	0,060	36,204
Pb	0,002	99,998	0,001	0,519
Sb	0,067	14,471	35,27	64,73
Sn	0,002	99,442	0,003	1,895
Zn	0,003	99,997	0,002	1,226
Tl	0,063	99,937	0,060	36,204
Si	0,004	0,856	0,225	99,775
Fe	0,001	52,019	0,001	0,501
Ca	0,436	99,564	0,015	9,036
Al	0,001	81,686	0,050	29,685
K	12,085	87,915	28,19	71,81

Neste estudo é assumido que 75% das emissões de NO_x são de NO_x combustível e que 25% são de NO_x térmico (Erichsen and Hauschild 2000, EEA 2009). Além disso, como se trata de instalações com sistema de desnitrificação (De-NO_x), do tipo SNCR, as emissões de NH₃ são também alocadas da mesma forma e as emissões de N₂O são consideradas específicas do combustível (Doka 2009). Não são consideradas as emissões de cianetos por falta de dados.

Apesar de ser reconhecido que o uso de carvão activado tem um efeito benéfico na remoção de Hg dos gases (e eventualmente de outros metais), não é considerada a remoção adicional do Hg pelo carvão pois o coeficiente de transferência do Hg para as emissões gasosas (4,1%) está próximo do referido por Erichsen e Hauschild (4,8%) e é muito mais baixo do que o reportado em Koehler et al 2011 (17%). Nas escórias o valor considerado para o Hg é superior ao reportado em ambas as referências.

Na Tabela 8 são apresentadas as entradas e saídas para a incineração de 1 kg de pilhas, incluindo os dados usados, a base de cálculo, as hipóteses assumidas, os processos de alocação e a fonte de dados para o inventário.

Detalhes sobre a modelação deste sistema são seguidamente apresentados, com referência às notas dessa tabela.

(1) Infra-estrutura da unidade de incineração. Calculada tendo em conta a quantidade total de resíduos incinerados no tempo de vida de uma unidade de incineração (assumida como 40 anos) a uma média de 100 000 ton/ano. Embora a capacidade média das incineradoras em funcionamento em Portugal continental seja de 521 000 ton/ano, para efeitos do inventário considerou-se essa referência, o que corresponde a assumir que a carga ambiental da infra-estrutura por unidade de resíduos incinerados é independente da unidade de incineração neste intervalo de capacidades.

(2) Infra-estrutura do aterro de escórias resultantes da incineração. Considera-se uma célula de um aterro de RSU. Calculada com a massa de escórias produzidas na incineração de 1kg de pilhas, obtida pela aplicação dos coeficientes de transferência totais (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3), adicionando o oxigénio necessário para a oxidação dos diferentes elementos e descontando o ferro removido na separação magnética das escórias. No cálculo é também tida em conta a capacidade da célula, e, tal como anteriormente, a carga ambiental por quantidade de resíduos é considerada como não sendo influenciada pela sua capacidade total de deposição.

(3) Cargas específicas do aterro de escórias. São específicas do processo (i.e., independente da composição dos resíduos) e incluem o consumo de energia e a ocupação de solo. Calculadas considerando a quantidade de escórias a depositar obtida no item anterior.

(4) Infra-estrutura do aterro de cinzas resultantes da incineração (aterro para resíduos inorgânicos). Considera os materiais necessários à construção do aterro (incluindo vias de acesso), à sua operação e acompanhamento após encerramento. Calculada com a massa de cinzas a depositar e a capacidade total do aterro. Para efeitos de inventário a deposição do cimento é calculada separadamente (ver abaixo). A quantidade de cinzas é obtida por aplicação dos coeficientes de transferência (Tabela 6) à composição das pilhas e tendo em conta: oxigénio necessário para a oxidação dos diferentes elementos; CaCl₂ e CaSO₃ resultantes da remoção parcial de HCl e SO₂ dos gases de queima por Ca(OH)₂; Ca(OH)₂ em excesso; e, o carvão activado também usado no tratamento dos gases.

(5) Cargas específicas do aterro de cinzas. São específicas do processo (i.e., independentes da composição dos resíduos) e incluem o consumo de energia e a ocupação de solo. Calculadas considerando a quantidade de cinzas a depositar obtida no item anterior.

(6) A quantidade de cimento usado na solidificação das cinzas é calculada a partir da quantidade de cinzas e a proporção cimento: cinzas: água, considerada de 20%: 50%: 30% (Doka 2009).

(7) Na quantificação das cargas ambientais associadas ao uso de cimento são consideradas a infraestrutura do aterro, as cargas específicas do processo, as emissões *short-term* e *long-term* para a água (rio e subterrânea respectivamente) resultantes do lixiviado. Estas são calculadas a partir da quantidade de cimento+água usada na solidificação das cinzas. A composição do cimento para este inventário é de Doka 2009.

(8) Este item inclui os seguintes transportes, em camião, cujas distâncias foram calculadas para a Lipor e Valorsul:

- amónia, Ca(OH)_2 e carvão activado, 150 km (100 km Lipor e 200 km Valorsul);
- cimento, 100 km (150 km Lipor e 50 km Valorsul);
- escórias e cinzas solidificadas, da unidade de incineração para o aterro, 10 km (0 km Lipor and 20 km Valorsul).

(9) Consumo de amónia para redução das emissões de NO_x , específicas do processo e dos resíduos. Embora na incineradora da Lipor tenha sido usada ureia (uma alternativa à amónia) em 2012 (Lipor 2013), neste inventário considerou-se o uso de amónia para ambas as instalações, com um consumo de 6g de solução aquosa a 25% por kg de resíduos (1,5 g a 100%) (Doka 2009, Valorsul 2009).

Tratamento das emissões específicas dos resíduos: a fracção de amónia consumida devido às emissões de NO_x específicas dos resíduos (75% do total, ver nota 24 para o cálculo das emissões de NO_x específicas dos resíduos) é usada para calcular o consumo de amónia por kg de N nos gases de combustão que é depois aplicado às emissões de N das pilhas (cujo cálculo é também explicado na nota 24) que resultam da anilha de plástico.

Tratamento das emissões específicas do processo: calculada a partir do consumo total de amónia e a fracção de emissões de NO_x térmico (de processo) que é igual a 25% (nota 18).

(10) A solução aquosa usada na neutralização dos gases ácidos é preparada a partir de hidróxido de cálcio (cal hidratada). O seu consumo é calculado como 1,5 vezes a razão estequiométrica, tendo em conta a quantidade de Cl e S nos gases de combustão (cálculos detalhados nas notas 25 e 23 respectivamente); 1,56 kg/kg Cl and 3,46 kg/kg S. A eficiência de remoção do Cl e do S é assumida como 97% e 87% respectivamente (Bicocchi 1998).

(11) O consumo de carvão activado é considerado igual a 0,43 kg/ton de RSU, a média ponderada dos valores para a Lipor em 2012 (Lipor 2013) e para a Valorsul, assumindo para esta última instalação que o valor em 2012 é igual aos de 2007, 2008 e 2009 (Valorsul 2009).

(12) O consumo de água é considerado igual à média ponderada dos valores de projecto da Lipor de 0,5 m^3/ton resíduos (APA 2014c) e da Valorsul de 0,23 m^3/ton resíduos (APA 2014d).

(13) O consumo de gás natural é considerado igual à média ponderada dos valores de projecto da Lipor (APA 2014c) e Valorsul (APA 2014 d). O poder calorífico do gás natural é considerado igual a 38,7 MJ/m^3 .

(14) O consumo de diesel considera-se igual à média ponderada dos valores de projecto da Lipor (APA 2014c) e Valorsul (APA 2014 d). A massa volúmica do diesel é considerada igual a 0,84 kg/l.

(15) Emissão de NMVOC, específica do processo. Obtido de Koehler et al 2011, para as unidades de incineração de Portugal (percentil 50).

(16) Emissão de Partículas, específica do processo. Obtido directamente da média ponderada da emissão total da Lipor em 2012, 1269 kg (Lipor 2013), e considerando a emissão da Valorsul para 2009, 12 g/ton resíduos (Valorsul 2009). As fracções $\text{PM} (<2,5) = 99,5\%$, $\text{PM} (2,5-10) = 0,5\%$ and $\text{PM} (> 10) = 0\%$ são de Doka 2009.

(17) Emissão de Dioxinas, específica do processo. Obtido directamente da média ponderada da emissão total da Lipor em 2012, 4 mg (Lipor 2013) e da Valorsul, 25 mg (Valorsul 2013).

(18) Emissão específica do processo, NO_x térmico. A emissão total de NO_x é considerada igual a 0,735 g/kg resíduos, a média ponderada da emissão total da Lipor em 2012, 272 317 kg (Lipor 2013) e da

Valorsul, 382 ton (Valorsul 2013). É assumido que 25% corresponde a NOx térmico (ver texto, secção 3.3). A emissão específica do resíduo, ou NOx combustível é explicada na nota 24.

(19) Emissão de amoníaco, específica do processo. A emissão total de amoníaco é considerada 3,53 mg/kg resíduos, obtido de Koehler et al 2011 para as unidades de incineração em Portugal, percentil 50. 25% desta emissão é assumida como térmica ou específica do processo (ver texto, secção 3.3). A emissão específica do resíduo é explicada na nota 24.

(20) Emissão de CO, específica do processo. A emissão total de CO é considerada 35 mg/kg resíduos, a média ponderada da emissão total da Lipor em 2012, 11 833 kg (Lipor 2013) e da Valorsul, 19 ton (Valorsul 2013). As fracções biogénica e fóssil são calculadas a partir da composição das pilhas (Tabela 3).

(21) Emissão de CH₄, específica do processo. A emissão total de CH₄ é considerada 6,22 mg/kg resíduos, obtido de Koehler et al 2011 para as unidades de incineração em Portugal, percentil 50. As fracções biogénica e fóssil são calculadas a partir da composição das pilhas (Tabela 3).

(22) A emissão de CO₂ é calculada a partir do C nos gases de combustão, obtido pela aplicação dos coeficientes totais de transferência (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3), subtraindo a quantidade de C nas emissões de CO, CH₄ e NMVOC (75% w/w em C, de acordo com Erichsen and Hauschild 2000) específicas do processo. As fracções biogénica e fóssil são calculadas a partir da composição das pilhas (Tabela 3).

(23) A emissão de SO₂ é calculada a partir do S nos gases de combustão, obtido pela aplicação dos coeficientes totais de transferência (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3), e considerando uma eficiência de remoção de 87% (Bicocchi 1998) no tratamento semi-húmido dos gases com solução de leite de cal. A quantidade removida fará parte das cinzas.

(24) A emissão de NOx por kg de N nos gases de combustão é calculada a partir da quantidade de NOx combustível (75% do total, ver emissão de NOx-térmico nesta tabela e nota 18), a quantidade média de N nos resíduos indiferenciados (considerada igual a 5 kg/kg resíduos, obtido de cálculos com a composição dos resíduos para Portugal em 2012 (APA 2013b) e a composição elementar de resíduos obtida de Koehler et al. 2011) e o coeficiente médio de transferência de N dos resíduos para os gases de combustão (assumido igual a 0,99).

Este factor é aplicado às emissões de N nos gases de combustão, obtidas pela aplicação dos coeficientes totais de transferência (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3),

Para o amoníaco os cálculos são semelhantes.

Para a emissão de N₂O, específica dos resíduos (combustível), é usada a mesma abordagem mas sem a repartição em combustível e térmico (ver texto, secção 3.3). A emissão total é considerada 7,32 mg/kg resíduos, obtido de Koehler et al 2011 para as unidades de incineração em Portugal, percentil 50.

(25) A emissão de HCl é calculada a partir do Cl nos gases de combustão, obtido pela aplicação dos coeficientes totais de transferência (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3), e considerando uma eficiência de remoção de 97% (Bicocchi 1998) no tratamento semi-húmido dos gases com solução de leite de cal. A quantidade removida fará parte das cinzas.

(26) A emissão é calculada pela aplicação dos coeficientes totais de transferência, obtidos em ensaios laboratoriais (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3). Existe tanto nos componentes inertes como nos combustíveis. Não é considerada remoção.

(27) A emissão é calculada pela aplicação dos coeficientes totais de transferência, obtidos em ensaios laboratoriais (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3). Existe só nos componentes inertes (metais) mas foi verificada alguma transferência para o forno (cinzas) e borbulhadores (emissões gasosas). Não é considerada remoção.

(28) A emissão é calculada pela aplicação dos coeficientes totais de transferência, obtidos em ensaios laboratoriais (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3) com correcção da quantidade nas cinzas. Existe tanto nos componentes inertes como nos combustíveis. Não é considerada remoção.

(29) A emissão é calculada pela aplicação dos coeficientes totais de transferência, obtidos em ensaios laboratoriais (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3). Só existe nos componentes combustíveis. Não é considerada remoção.

(30) A emissão é calculada pela aplicação dos coeficientes totais de transferência, de Koehler et al 2011 (Tabela 6) à composição das pilhas (Tabela 3). Só existe nos componentes combustíveis. Não é considerada remoção.

(31) Calor gerado na incineração, calculado a partir do teor energético do resíduo, excluindo a quantidade de energia convertida em electricidade. A distribuição entre ar e água é estimada em 93,6 e 6,4% respectivamente, com parâmetros de Doka 2009, mas considerando a quantidade de água específica deste inventário (ver Consumo de água e nota 12 e Calor em Emissões para a água).

(32) Para as escórias: Calculado a partir das emissões de C *short-term* e *long-term* respectivamente, assumindo que todo o C é orgânico, excepto o dos componentes metálicos das pilhas, e aplicando as razões relativas a COD para calcular a CBO (~0,83) e CQO (~2,5). As emissões *short* e *long term* referidas resultam da aplicação do coeficiente de transferência (Tabela 7) à emissão de C nas escórias, obtida pelo teor de C nas pilhas e o coeficiente de transferência de Koehler et al 2011 (Tabela 6). O C dos componentes metálicos que vai directamente para as escórias é considerado inofensivo (Doka 2013) e não é incluído no inventário. Essa quantidade é de 2,0E-04 kg/kg resíduos.

Para as cinzas: O cálculo é semelhante para as cinzas, sem cimento, mas neste caso o C é considerado 100% orgânico (Doka 2009). O carvão é assumido como 100% C e o com um comportamento em aterro semelhante ao do restante C nas cinzas.

(33) Para as escórias: Calculado a partir das emissões de S *short-term* e *long-term* respectivamente, considerando o aumento de massa na conversão a SO₄. As emissões *short* e *long term* referidas resultam da aplicação do coeficiente de transferência (Tabela 7) à emissão de S nas escórias, obtida pelo teor de S nas pilhas e o coeficiente de transferência de S dos ensaios laboratoriais (Tabela 6).

Para as cinzas: O cálculo é semelhante para as cinzas, sem cimento, mas neste caso, além do S estimado pelos coeficientes de transferência (Tabela 6) e composição das pilhas, o S existente no SO₂ removido dos gases de combustão pelo Ca(OH)₂ é também contabilizado.

(34) Para as escórias: Calculado a partir das emissões de N *short-term* e *long-term* respectivamente, considerando o aumento de massa na conversão a NO₃. As emissões *short* e *long term* referidas resultam da aplicação do coeficiente de transferência (Tabela 7) à emissão de N nas escórias, obtida pelo teor de N nas pilhas e o coeficiente de transferência de Koehler et al 2011 (Tabela 6).

Para as cinzas: Não há transferência de N para as cinzas (Tabela 6).

(35) Para as escórias: Calculado a partir das emissões de Cl *short-term* e *long-term* respectivamente, obtidas da aplicação do coeficiente de transferência (Tabela 7) à emissão de Cl nas escórias, obtida pelo teor de Cl nas pilhas e o coeficiente de transferência de Cl dos ensaios laboratoriais (Tabela 6).

Para as cinzas: O cálculo é semelhante para as cinzas, sem cimento, mas neste caso, além do Cl estimado pelos coeficientes de transferência (Tabela 6) e composição das pilhas, o Cl existente no HCl removido dos gases de combustão pelo Ca(OH)₂ é também contabilizado.

(36) Para as escórias: Calculado a partir das emissões do elemento *short-term* e *long-term* respectivamente, obtidas da aplicação do coeficiente de transferência (Tabela 7) à emissão do elemento nas escórias, obtida pelo teor do elemento nas pilhas e o respectivo coeficiente de transferência dos ensaios laboratoriais (Tabela 6).

Para as cinzas: O cálculo é semelhante para as cinzas, sem cimento.

(37) Sn, Si e Al só existem em componentes inertes e por isso considera-se serem totalmente transferidos para as escórias. Não foram determinados nos ensaios laboratoriais.

(38) Fe existe unicamente nas cinzas uma vez que o existente nas escórias é separado magneticamente. Os coeficientes de transferência são dos ensaios laboratoriais (Tabela 6).

(39) Ca só existe nas cinzas, a emissão *short-term* e *long-term* respectivamente corresponde a Ca introduzido via Ca(OH)_2 , obtido pelo teor de Ca nas cinzas e o coeficiente de transferência (Tabela 7).

(40) Para as escórias: Calculado a partir da emissão de K *short-term* e *long-term* respectivamente, resultante da aplicação do coeficiente de transferência (Tabela 7) à emissão de K nas escórias, obtida pelo teor de K nas pilhas e o coeficiente de transferência de Koehler et al 2011 (Tabela 6).

Para as cinzas: O cálculo é semelhante para as cinzas, sem cimento.

(41) Calculado pela diferença entre a energia bruta produzida (obtida pelo poder calorífico inferior e a eficiência de conversão eléctrica assumida igual a 20%) e a energia total consumida (que é dada pela soma da energia requerida na separação magnética das escórias, calculada com a quantidade de Fe removida e assumindo um consumo igual a 0,15 MJ/kg Fe (Doka 2009), e o consumo interno, explicado abaixo, considerado igual a 0,205 MJ/kg resíduos.

Uma vez que os consumos de electricidade por quantidade de resíduos reportados pela Lipor e Valorsul em 2012 são muito diferentes (com base nos seus relatórios de sustentabilidade, respectivamente de 1,04 (Lipor 2013) e 79,3 kWh/ton resíduos (Valorsul 2013)), foram usados os valores de projecto para estimar o consumo, i.e., 52,6 (APA 2014c) e 71,75 kWh/ton resíduos (APA 2014d), respectivamente. A média ponderada resulta em 65 kWh/ton resíduos. A este valor foi subtraído 8 kWh/ton resíduos (0,029 MJ/kg resíduos) para a separação magnética, o que resulta em 57 kWh/ton resíduos ou 0,205 MJ/kg resíduos.

(42) Calculado assumindo que todo o Fe metálico nas escórias é removido.

3.4. RECICLAGEM

O inventário do sistema *Reciclagem* corresponde ao do processo de Austria, Fernwärme Wien, e está apresentado em Xará et al 2014 (capítulo 5 deste texto).

Tabela 8. Entradas, saídas e fonte de dados para o inventário da incineração de 1 kg de pilhas alcalinas.

Entradas	Quantidade	Fonte de dados do inventário
Unidade de incineração de resíduos sólidos urbanos (1)	2,5E-10 unit	Municipal waste incineration plant /CH (Doka 2009)
Aterro de escórias (2)	9,1E-10 unit	Slag compartment /CH (Doka 2009)
Cargas específicas do processo, aterro de escórias (3)	5,1E-01 kg	Process-specific burdens, slag compartment /CH (Doka 2009)
Aterro de cinzas (4)	5,7E-11 unit	Residual material landfill facility /CH (Doka 2009)
Cargas específicas do processo, aterro de cinzas (5)	2,7E-02 kg	Process-specific burdens, residual material landfill /CH (Doka 2009)
Cimento (6)	1,1E-02 kg	Cement, unspecified, at plant /CH (Kellenberger et al 2007)
Deposição do cimento e água usados na solidificação das cinzas (7)	2,7E-02 kg	Disposal, cement, hydrated, 0% water, to residual material landfill /CH (Doka 2009)
Transporte, camião (8)	6,8E-03 tkm	Transport, lorry 16-32t, EURO4 /RER (Spielmann et al 2007)
Amónia – específica de processo e resíduos (9)	2,6E-04 kg e 3,8E-04 kg	Ammonia, liquid, at regional storehouse /RER (Althaus et al 2007)
Hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 (10)	2,6E-04 kg	Lime, hydrated, packed, at plant /CH (Kellenberger et al 2007)
Carvão activado (11)	4,3E-04 kg	Charcoal, at plant /GLO (Werner et al 2007)
Água (12)	3,3E-01 l	Water, decarbonised, at plant /RER (Althaus et al 2007)
Gás natural (13)	3,3E-02 MJ	Natural gas, high pressure, at consumer /RER (Faist Emmenegger et al 2007)
Diesel (14)	1,3E-05 kg	Diesel, at regional storage /RER (Jungbluth 2007)

Saídas - Emissões atmosféricas da incineração (Emissões atmosféricas, elevada densidade populacional*)	Quantidade, kg	Saídas, cont. - Emissões atmosféricas da incineração (Emissões atmosféricas, elevada densidade populacional*)	Quantidade, kg
NMVOC (15)	4,6E-06	Monóxido de azoto (24)	1,7E-06
Partículas <2,5 (16)	8,1E-06	Ácido clorídrico (25)	5,1E-06
Partículas 2,5 -10 (16)	4,1E-08	Arsénio (26)	2,6E-10
Dioxinas (17)	3,3E-14	Cádmio (27)	1,4E-09
Óxidos de azoto (térmico) (18)	1,8E-04	Cobalto (26)	3,5E-09
Amoníaco (térmico) (19)	8,8E-07	Crómio (28)	2,5E-06
Monóxido de carbono, biogénico (20)	3,1E-06	Cobre (26)	1,7E-07
Monóxido de carbono, fóssil (20)	3,2E-05	Mercurio (29)	6,6E-09
Metano, biogénico (21)	5,5E-07	Níquel (26)	2,8E-09
Metano, fóssil (21)	5,7E-06	Chumbo (26)	5,6E-07
Dióxido de carbono, biogénico (22)	1,4E-02	Antimónio (27)	1,6E-08
Dióxido de carbono, fóssil (22)	1,4E-01	Zinco (26)	7,3E-05
Dióxido de enxofre (23)	2,1E-07	Tálio (26)	1,3E-08
Óxidos de azoto (combustível) (24)	1,3E-04	Potássio (30)	5,5E-05
Amoníaco (combustível) (24)	6,0E-07	Calor (31)	4,3 MJ
Saídas	Emissões <i>short-term</i> para a água provenientes dos aterros de cinzas e escórias (Emissões para a água, rio *) Quantidade, kg	Emissões <i>long-term</i> para a água provenientes dos aterros de cinzas e escórias (Emissões para a água, subterrânea, <i>long-term</i> *) Quantidade, kg	
Carência bioquímica de oxigénio (32)	1,2E-06	7,0E-04	
Carência química de oxigénio (32)	3,7E-06	2,1E-03	
Carbono orgânico total (32)	1,5E-06	8,5E-04	
Carbono orgânico dissolvido (32)	1,5E-06	8,5E-04	
Sulfato (33)	1,7E-04	1,7E-03	
Nitrato (34)	9,5E-06	4,1E-05	
Cloreto (35)	3,8E-03	1,9E-03	
Arsénio (36)	1,7E-09	9,1E-07	
Cádmio (36)	1,2E-09	2,3E-06	
Cobalto (36)	5,1E-09	3,6E-05	

Crómio VI (36)	2,4E-06	1,0E-05
Cobre (36)	4,2E-07	1,2E-02
Mercúrio (36)	4,0E-09	1,5E-07
Manganês (36)	1,2E-05	2,3E-01
Níquel (36)	1,8E-06	2,8E-03
Chumbo (36)	7,7E-10	3,5E-05
Antimónio (36)	3,2E-08	2,7E-06
Zinco (36)	4,2E-06	1,4E-01
Tálio (36)	3,8E-08	6,0E-05
Estanho (37)	1,6E-09	1,0E-04
Silício (37)	1,3E-09	3,1E-07
Alumínio (37)	1,3E-09	8,3E-05
Ferro (38)	3,6E-09	2,2E-06
Cálcio (39)	2,1E-08	1,3E-05
Potássio (40)	4,9E-03	2,2E-02
Calor (31)	0,30 MJ	
Saídas - energia e materiais recuperados	Quantidade	Fonte de dados do inventário
Energia eléctrica (41)	0,80 MJ	Electricity, production mix /PT (Frischknecht et al 2007)
Fe da separação magnética das escórias (42)	0,20 kg	Iron scrap, at plant / RER (Classen et al 2009)

* Compartmento ambiental (ver texto, secção 4).

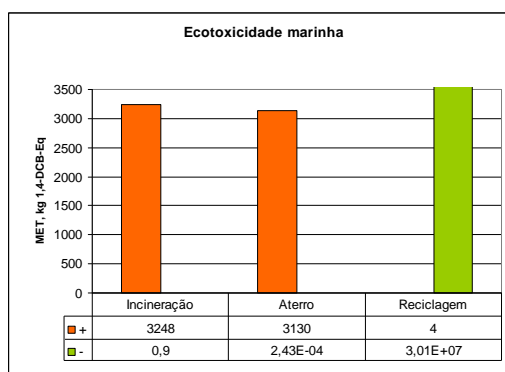
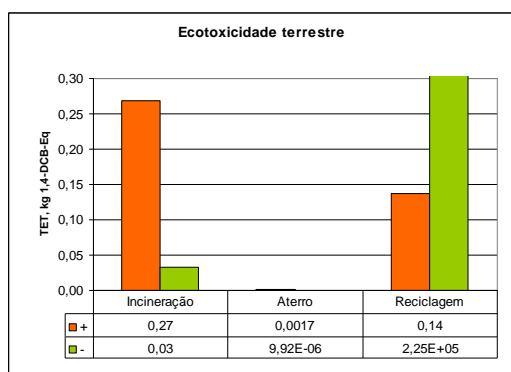
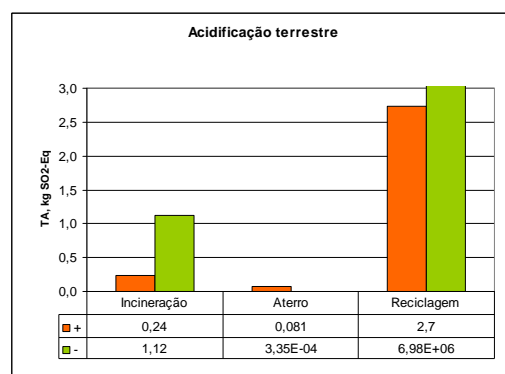
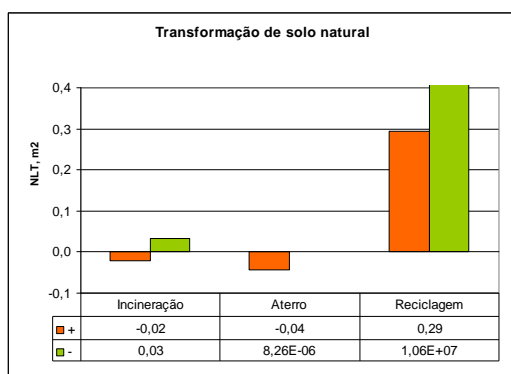
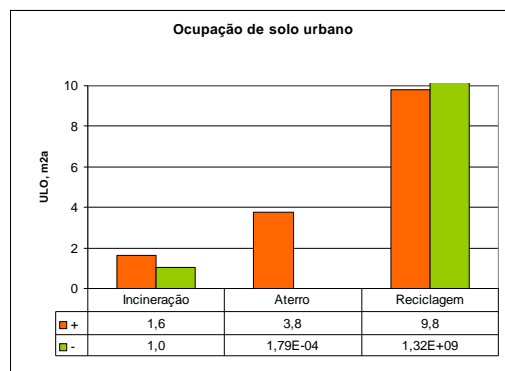
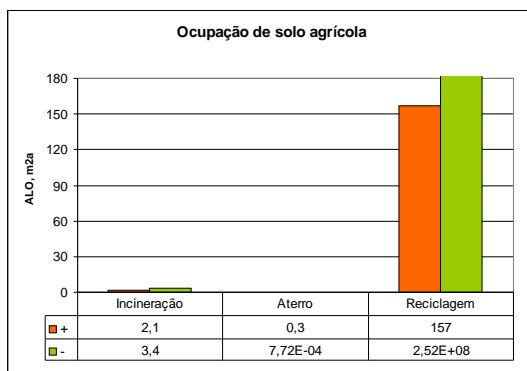
4. AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO CICLO DE VIDA (AICV)

Como já anteriormente referido, utiliza-se o método de avaliação de impactos ReCiPe 2014, com resultados ao nível do ponto médio e para a perspectiva *Hierarchist* (Goedkoop et al 2013). Para isso, as entradas e saídas elementares do inventário de cada sistema foram classificadas e caracterizadas para as diferentes categorias de impacto, tendo em conta o compartimento ambiental em questão, indicado nas tabelas do inventário de cada sistema.

Nas Figuras 4 a 6 (colunas laranja) apresentam-se os resultados da avaliação de impactos para cada categoria de impactos e para as 3 alternativas de gestão, por 1000 kg de pilhas. A análise dos resultados obtidos é feita na secção *Interpretação* (secção 5). Nesta análise foi também considerada a vantagem ambiental decorrente da recuperação de materiais e energia nos processos envolvidos, tal como apresentado nos inventários dos respectivos sistemas (colunas verde nas Figuras 4 a 6). Na Figura 7 comparam-se os resultados dos diferentes sistemas para cada categoria de impacto relativos ao sistema com pior desempenho ambiental, escalado para 100%.

Para cada sistema e para cada categoria de impacto foram identificados os processos, ou mesmo os fluxos elementares, que mais contribuem para o seu resultado. Essa análise está contemplada nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente para os sistemas de *Reciclagem*, *Incineração* e *Aterro*, e permite a identificação de oportunidades de melhoria para cada sistema em cada categoria de impacto. Na Tabela 9 apresenta-se um resumo dessa análise e, adicionalmente, com mais detalhe, indica-se a principal causa do resultado obtido para cada sistema em cada categoria de impacto.

Os perfis ambientais da gestão das pilhas alcalinas em Portugal continental 2012 e 2016, assumindo as quantidades para cada destino, tal como referido em 2.2.8, são apresentados na Figuras 11 e 12, respectivamente sem e com a inclusão das vantagens ambientais resultantes da recuperação de materiais e energia em cada sistema.



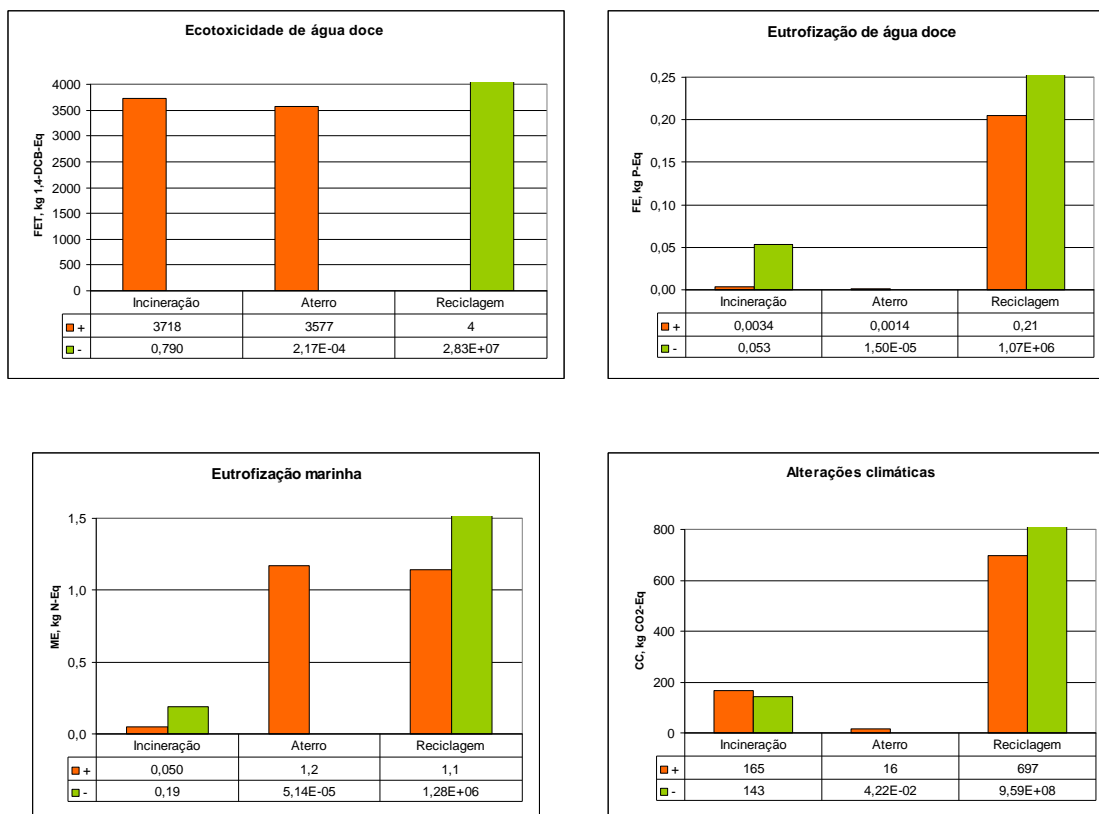


Figura 4. Resultados da avaliação de impactos para as categorias que pertencem à área de protecção *Ecossistema*.

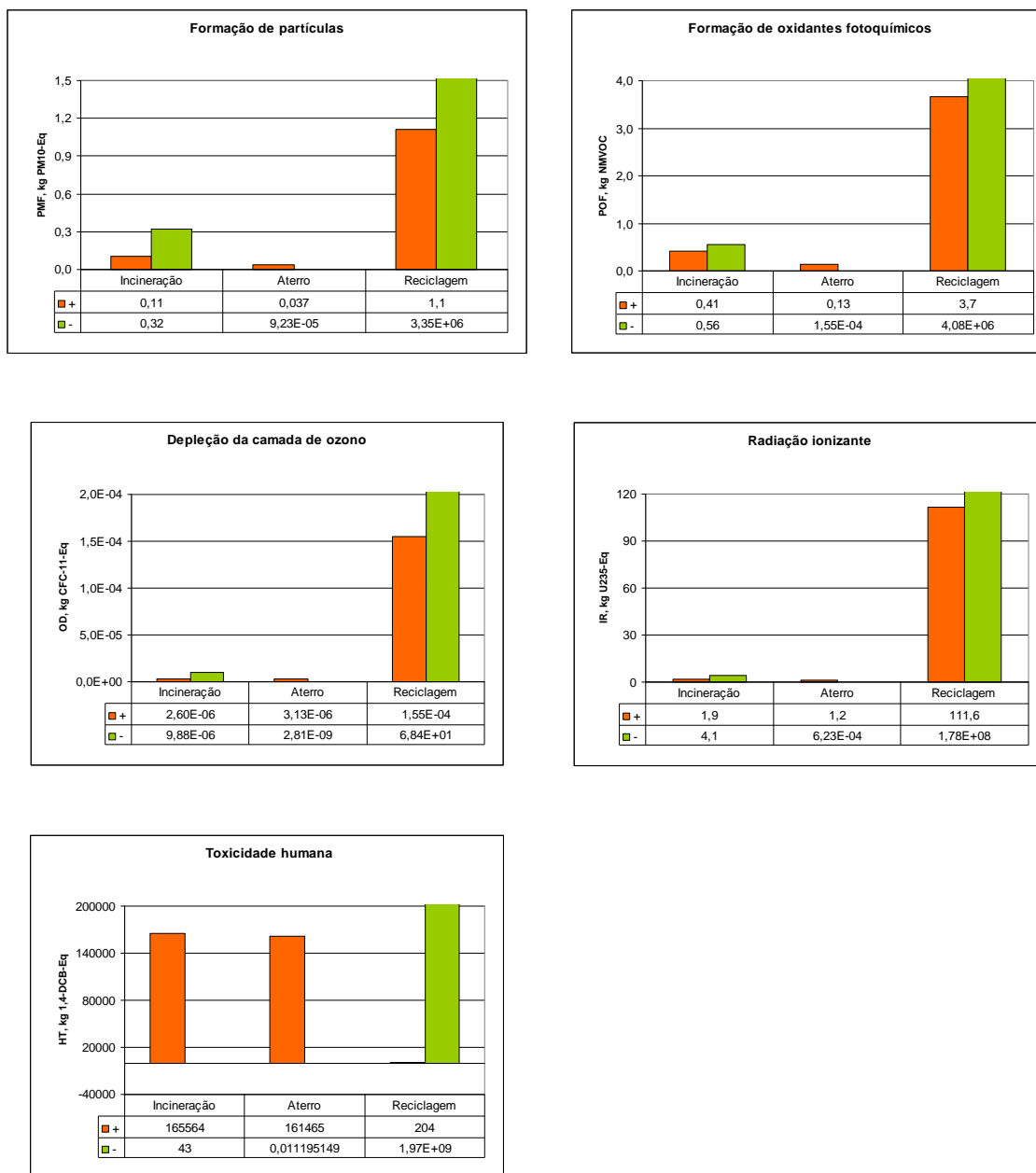


Figura 5. Resultados da avaliação de impactos para as categorias que pertencem à área de protecção *Saúde humana*.

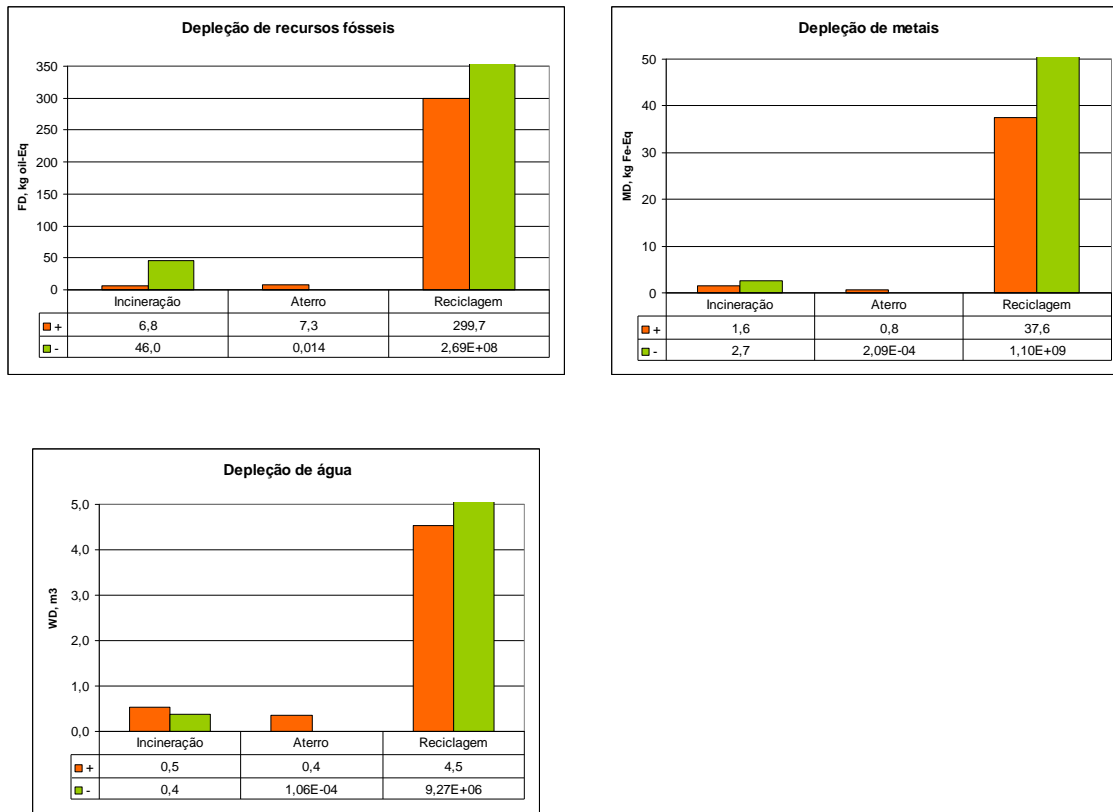


Figura 6. Resultados da avaliação de impactos para as categorias que pertencem à área de protecção *Recursos*.

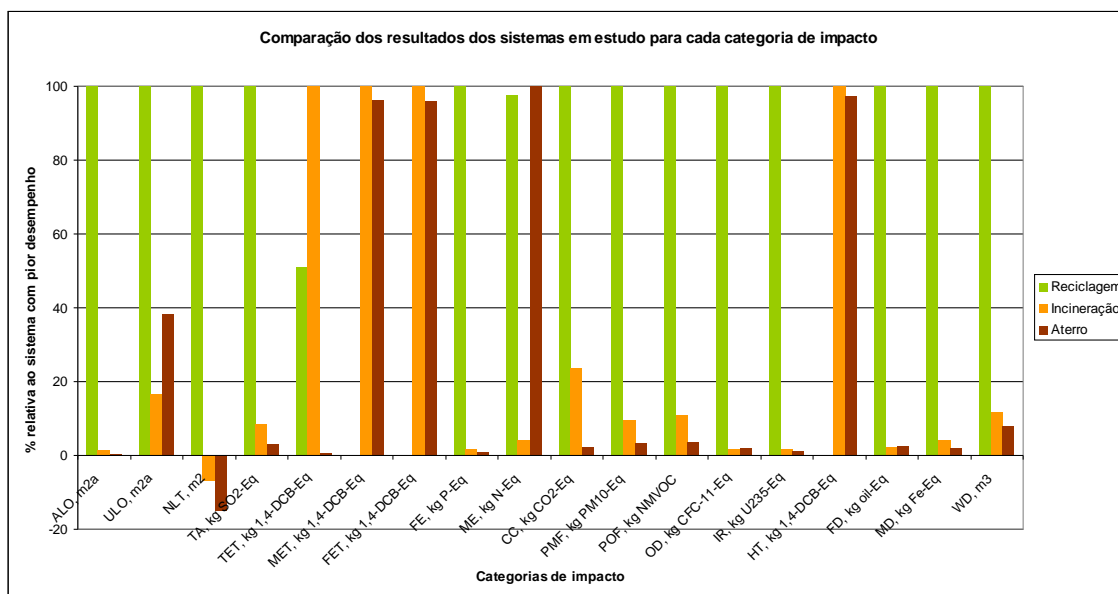


Figura 7. Comparação do resultado dos diferentes sistemas para cada categoria de impacto.

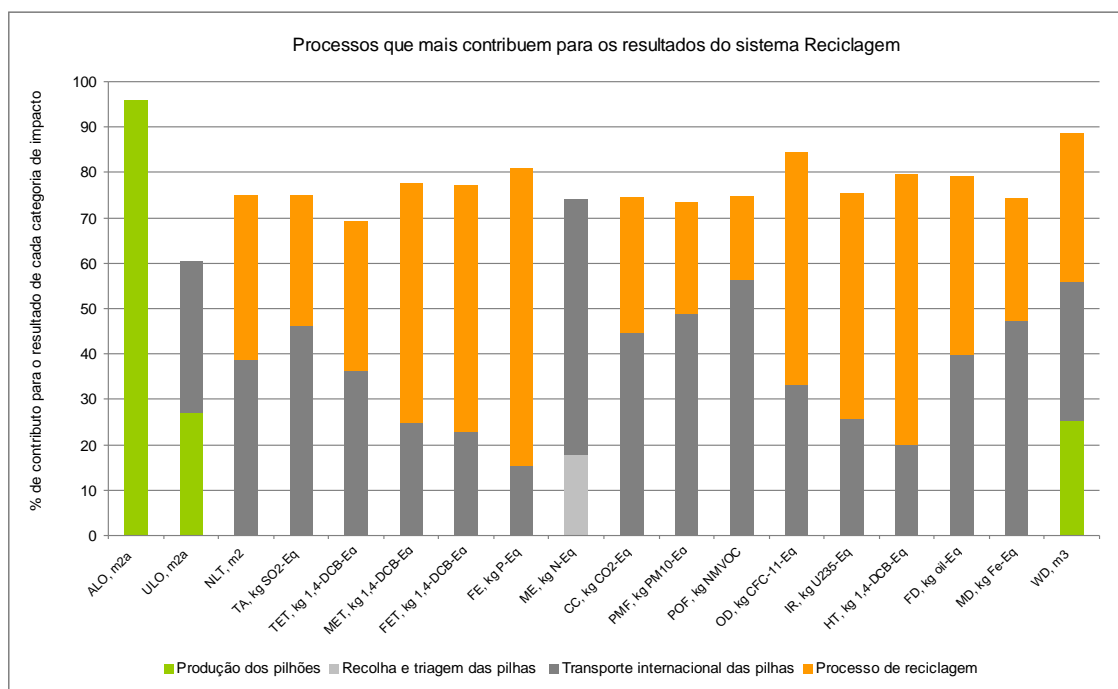


Figura 8. Processos que mais contribuem para o resultado do sistema *Reciclagem* em cada categoria de impacto.

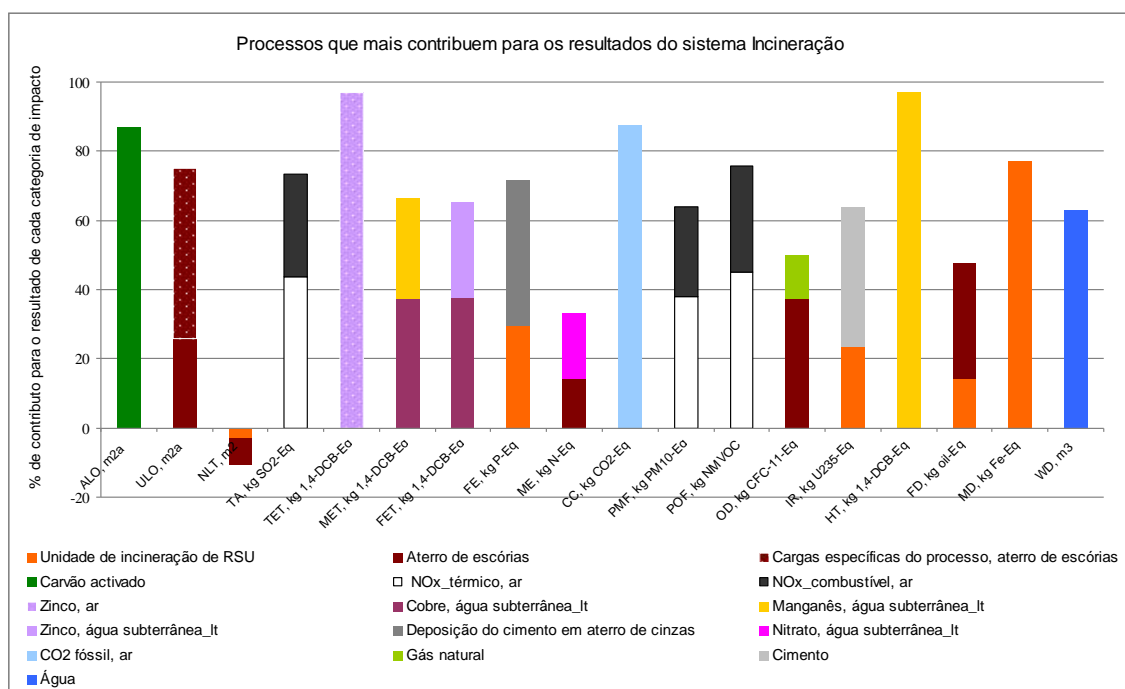


Figura 9. Processos que mais contribuem para o resultado do sistema *Incineração* em cada categoria de impacto.

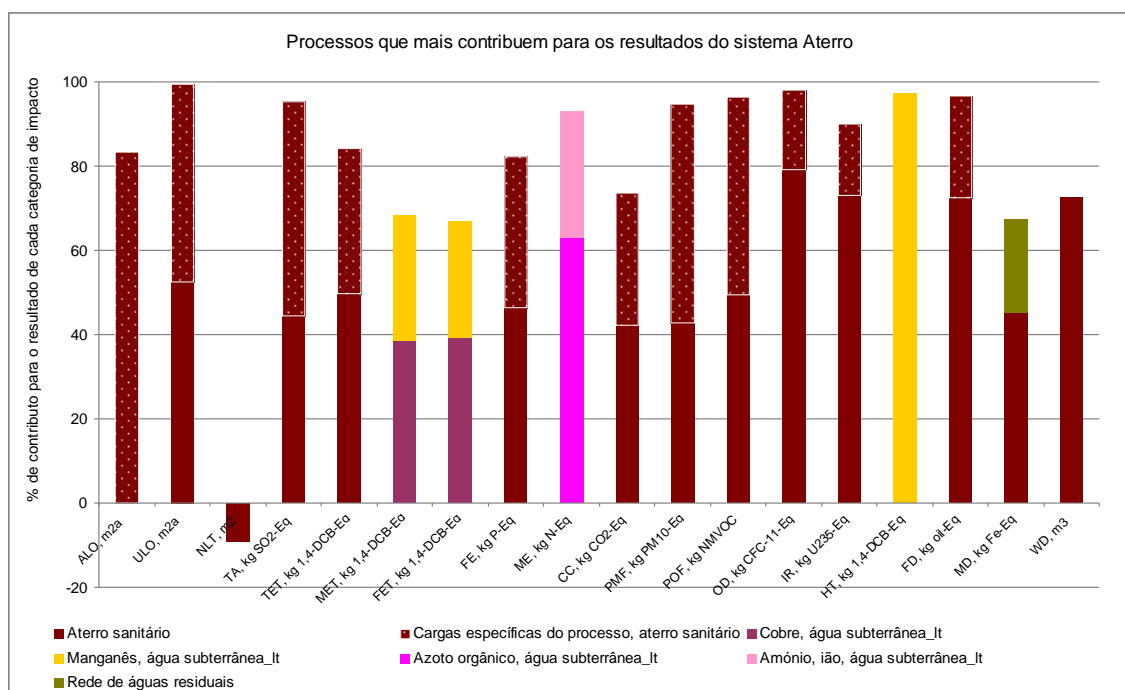


Figura 10. Processos que mais contribuem para o resultado do sistema *Aterro* em cada categoria de impacto.

Tabela 9. Análise detalhada da principal origem do resultado para cada sistema em estudo.

Categoria de impacto	Reciclagem	Aterro	Incineração
ALO (m ² a)	Produção pilhões - produção de papéis	Cargas específicas do processo, aterro sanitário - ocupação de solo pelo aterro após encerramento, durante a “renaturação” e antes de ser transformado em floresta	Produção de carvão activado - uso de solo para crescimento das árvores
ULO (m ² a)	Transporte internacional - ocupação do solo pela rede rodoviária	Infraestrutura do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - ocupação do solo pela rede rodoviária <i>e em 2º lugar</i> Cargas específicas do processo, aterro sanitário - ocupação do solo pelo próprio aterro (construção e operação)	Cargas específicas do processo, aterro de escórias - ocupação do solo pelo próprio aterro (construção e operação)
NLT (m ²)	Transporte internacional - transformação do solo para a rede rodoviária	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - transformação do solo para a rede rodoviária <i>o valor negativo (impacto positivo) vem principalmente de</i> Cargas específicas do processo - transformação do solo do aterro em floresta	Infraestruturas do aterro de escórias (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - transformação do solo para a rede rodoviária <i>o valor negativo (impacto positivo) vem principalmente de</i> Cargas específicas do processo, aterro de escórias - transformação do solo em floresta

TA (kg SO ₂ -Eq)	Transporte internacional - emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de combustível (diesel)	Cargas específicas do processo, aterro sanitário - emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de diesel no aterro (na distribuição e compactação dos resíduos) <i>e em 2º lugar</i> Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de diesel nos transportes associados	Emissões da incineração - óxidos de azoto (térmico) <i>e em 2º lugar</i> - óxidos de azoto (combustível)
TET (kg 1,4-DCB-Eq)	Transporte internacional - emissões de cobre resultantes do uso de combustível (diesel)	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões da produção do diesel consumido nos transportes associados	Emissões da incineração - zinco
MET (kg 1,4-DCB-Eq)	Processo de reciclagem - emissões associadas à produção de electricidade consumida no processo	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes do lixiviado do aterro de RSU e da incineração das lamas resultantes do tratamento de lixiviados (dos aterros de escórias e cinzas) - cobre <i>e em 2º lugar</i> - manganês	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes dos lixiviados dos aterro de escórias e cinzas resultantes da incineração - cobre <i>e em 2º lugar</i> - manganês
FET (kg 1,4-DCB-Eq)	Processo de reciclagem - emissões associadas à produção de electricidade consumida no processo	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes do lixiviado do aterro de RSU e da incineração das lamas resultantes do tratamento de	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes dos lixiviados dos aterro de escórias e cinzas resultantes da incineração

		lixiviados (dos aterros de escórias e cinzas) - cobre <i>e em 2º lugar</i> - manganês	- cobre <i>e em 2º lugar</i> - zinco
FE (kg P-Eq)	Processo de reciclagem - emissões associadas à produção de electricidade consumida no processo	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões associadas à produção das escavadoras	Deposição do cimento usado na solidificação das cinzas - emissões <i>long-term</i> de fosfatos para água subterrânea
ME (kg N-Eq)	Transporte internacional - emissões associadas à produção do combustível (diesel)	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes do lixiviado do aterro de RSU - azoto orgânico	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes dos lixiviados dos aterros de escórias e cinzas resultantes da incineração - nitratos
CC (kg CO ₂ -Eq)	Transporte internacional - emissões de dióxido de carbono fóssil resultantes do uso de combustível (diesel)	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões de dióxido de carbono fóssil resultantes do uso de diesel nos transportes associados	Emissões da incineração - dióxido de carbono, fóssil
PMF (kg PM ₁₀ -Eq)	Transporte internacional - emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de combustível (diesel)	Cargas específicas do processo, aterro sanitário - emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de diesel no aterro (na distribuição e compactação dos resíduos)	Emissões da incineração - óxidos de azoto (térmico) <i>e em 2º lugar</i> - óxidos de azoto (combustível)
POF (kg NMVOC)	Transporte internacional	Infraestruturas do aterro sanitário	Emissões da incineração

	- emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de combustível (diesel)	(materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de diesel nos transportes associados	- óxidos de azoto (térmico) <i>e em 2º lugar</i> - óxidos de azoto (combustível)
OD (kg CFC-11-Eq)	Processo de reciclagem - emissões associadas à produção de FeCl ₃ consumido no processo	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões associadas à produção do asfalto usado na construção do aterro	Infraestruturas do aterro de escórias (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões da produção do diesel consumido nos transportes associados
IR (kg U235-Eq)	Processo de reciclagem - emissões associadas à produção de electricidade consumida no processo	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - emissões associadas à manutenção da rede rodoviária	Produção do cimento - emissões associadas à produção do cimento
HT (kg 1,4-DCB-Eq)	Processo de reciclagem - emissões associadas à produção de electricidade consumida no processo	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes do lixiviado do aterro de RSU e da incineração das lamas resultantes do tratamento de lixiviados (dos aterros de escórias e cinzas) - manganês	Emissões <i>long-term</i> para água subterrânea resultantes dos lixiviados dos aterros de escórias e cinzas resultantes da incineração - manganês
FD (kg oil-Eq)	Transporte internacional - consumos associados à produção do combustível (diesel) <i>e em 2º lugar</i> Processo de reciclagem - consumos associados à produção do combustível	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - consumos associados à produção do asfalto usado na construção do aterro	Infraestruturas do aterro de escórias (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - consumos associados à produção do asfalto usado na construção do aterro

MD (kg Fe-Eq)	Transporte internacional - consumos associados ao meio de transporte	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - consumos associados aos transportes usados na construção do aterro	Infraestruturas da unidade de incineração - consumos associados à construção da unidade de incineração
WD (m3)	Processo de reciclagem - consumos associados à produção de electricidade consumida no processo	Infraestruturas do aterro sanitário (materiais para construção, operação e acompanhamento após-encerramento, incluindo vias de acesso) - consumos associados à produção da brita usada na construção do aterro	Consumo de água no processo

Legenda:

sistema com pior desempenho ambiental na categoria de impacto

(sem símbolo) sistema com desempenho ambiental intermédio na categoria de impacto

sistema com melhor desempenho ambiental na categoria de impacto

ou sistema com desempenho ambiental intermédio, mas da mesma ordem de grandeza da do melhor sistema

sistema com desempenho ambiental intermédio, mas da mesma ordem de grandeza da do pior sistema

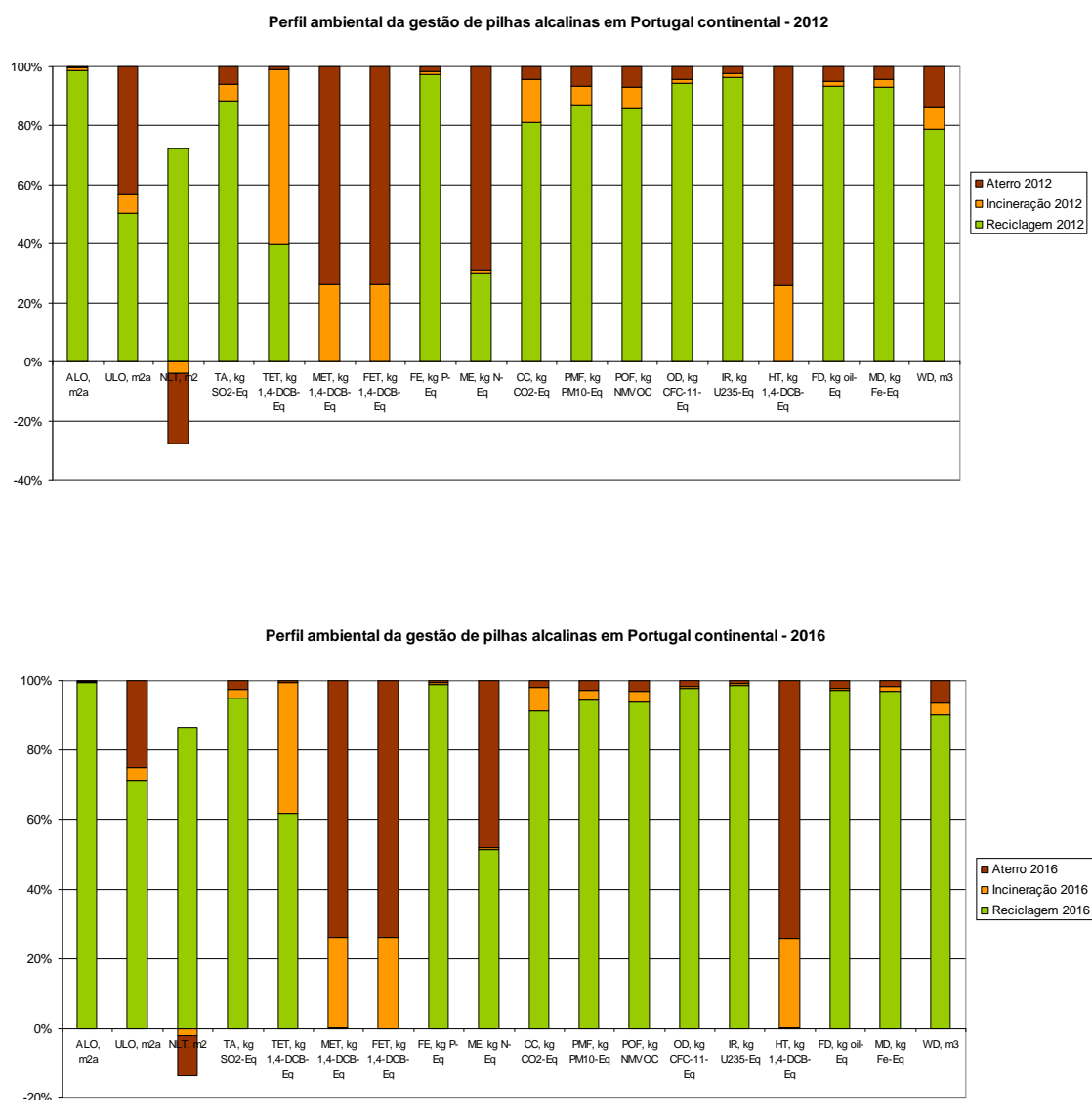


Figura 11. Perfil ambiental da gestão de pilhas alcalinas usadas em Portugal continental, 2012 e 2016.

5. INTERPRETAÇÃO DO CICLO DE VIDA

5.1. COMPARAÇÃO DAS ALTERNATIVAS DE GESTÃO PARA CADA CATEGORIA DE IMPACTO

Para as categorias de impacto da área de protecção *Ecossistema* e relacionadas com a ocupação e transformação do solo (Figuras 4 e 7) – Ocupação de solo agrícola (ALO), Ocupação de solo urbano (ULO) e Transformação de solo natural (NLT) – o sistema *Reciclagem* tem um impacto significativamente mais negativo do que o dos sistemas de *Deposição em aterro* e *Incineração*. A diferença é mais acentuada para a Ocupação de solo agrícola. Entre as duas alternativas, *Deposição em aterro* e *Incineração*, o sistema *Incineração* é pior na Ocupação de solo agrícola e o *Aterro* é pior na Ocupação de solo urbano. Ambos os sistemas, *Incineração* e *Aterro*, são vantajosos em termos de Transformação de solo natural (NTL), com uma ligeira vantagem do *Aterro*.

Para as categorias de impacto Acidificação Terrestre (TA) e Alterações climáticas (CC), também da área de protecção *Ecossistema* (Figuras 4 e 7), o sistema *Reciclagem* tem o pior desempenho e o *Aterro*, o melhor. O sistema *Incineração* tem um desempenho intermédio, mas mais próximo do do *Aterro*.

Para as categorias de impacto de Ecotoxicidade, da mesma área de protecção *Ecossistema* (Figuras 4 e 7) – Ecotoxicidade terrestre (TET), Ecotoxicidade marinha (MET) e Ecotoxicidade de água doce (FET) – o sistema *Reciclagem* é o mais vantajoso para as duas categorias aquáticas (MET e FET), e o *Aterro* tem o melhor desempenho ambiental na terrestre (TET). O sistema *Incineração* é o pior nestas três categorias e o sistema *Aterro* tem um ligeiro melhor desempenho do que o sistema *Incineração* em MET e FET, enquanto o sistema *Reciclagem* ocupa o segundo lugar na TET.

Relativamente às categorias de Eutrofização, de água doce (FE) e marinha (ME), também da área de protecção *Ecossistema*, Figuras 4 e 7, *Reciclagem* é o sistema com pior desempenho ambiental para FE, seguido dos sistemas *Incineração* e *Aterro* com impactos da mesma ordem de grandeza. No caso da ME, o *Aterro* e *Reciclagem* têm impactos próximos, com ligeira desvantagem do *Aterro* e a *Incineração* tem um desempenho ambiental significativamente melhor nesta categoria.

Para as categorias de impacto Formação de partículas (PMF), Formação de oxidantes fotoquímicos (POF), Depleção da camada de ozono (OD) e Radiação ionizante (IR), todas da área de protecção *Saúde humana* (Figuras 5 e 7), a *Reciclagem* é o sistema com pior desempenho ambiental e *Aterro* e *Incineração* têm desempenhos da mesma ordem de grandeza, de valor inferior, embora com vantagem do *Aterro* em PMF, POF e IR. A *Incineração* é o melhor sistema para OD.

Para a Toxicidade humana (HT), também da área de protecção Saúde humana (Figuras 5 e 7), a *Reciclagem* apresenta uma grande vantagem relativamente aos outros dois sistemas, sendo o desempenho do *Aterro* ligeiramente melhor do que o da *Incineração*, apesar de terem impactos da mesma ordem de grandeza.

Para todas as categorias de impacto da área de protecção *Recursos* – Depleção de recursos fósseis (FD), de metais (MD) e de água (WD), Figura 6 – a *Reciclagem* é o sistema com pior desempenho e o *Aterro* o melhor em MD e WD, mas com resultados muito próximos dos da *Incineração*.

Para todas as categorias de impacto deste método, se adicionalmente contabilizarmos a recuperação de materiais e energia, (Figuras 4, 5 e 6, colunas verdes) nas condições apresentadas nos respectivos inventários, verifica-se uma notória vantagem do sistema *Reciclagem*.

5.2. OPORTUNIDADES DE MELHORIA PARA CADA SISTEMA

Na análise das oportunidades de melhoria para o sistema *Reciclagem* (Figura 8), através da identificação dos processos que mais contribuem para os resultados deste sistema, é notória a grande influência do processo de transporte, principalmente nas categorias de impacto das áreas de protecção *Ecossistema* e *Recursos*. Nas categorias da área de protecção Saúde humana há também um contributo importante do transporte, mas pode considerar-se mais significativo o contributo do processo de reciclagem. A produção dos pilhões tem resultados significativos apenas em 3 categorias de impacto relacionadas com ocupação de solo e consumo de água. A recolha e triagem das pilhas surgem com influência de certa magnitude na Eutrofização marinha.

Por análise dos inventários, foram adicionalmente identificados, com o detalhe possível, os processos, ou mesmo os fluxos elementares, que mais contribuem para o resultado apresentado (Figura 8 e na Tabela 9 os principais resultados).

Para a Ocupação de solo agrícola, o impacto do sistema *Reciclagem* deve-se essencialmente aos processos de fabrico dos pilhões (96% do impacto total para esta categoria, Figura 8) e em particular à produção dos papéis seus constituintes. Para as outras categorias de solo (ULO e NTL), o resultado obtido para o sistema *Reciclagem* deve-se primeiramente ao processo de transporte internacional das pilhas até à unidade de reciclagem, 33% e 39%, respectivamente, em ambos os casos devido ao uso de solo pela rede rodoviária. Para ULO, o fabrico dos pilhões é a segunda maior contribuição para o impacto total do sistema *Reciclagem* (27%), e também devido essencialmente à produção dos papéis constituintes. Para a NLT é o processo de reciclagem em si mesmo, que contribui com 36%, resultado que se deve principalmente à produção do combustível usado nesse processo.

Para as categorias de impacto Acidificação Terrestre (TA), Ecotoxicidade terrestre (TET), Eutrofização marinha (ME) e Alterações climáticas (CC), também da área de protecção *Ecossistema*, Formação de partículas (PMF) e Formação de oxidantes fotoquímicos (POF) da área de protecção *Saúde humana* e, Depleção de recursos fósseis (FD) e de metais (MD) da área de protecção *Recursos*, o processo que mais contribui para o resultado do sistema *Reciclagem* é o Transporte internacional das pilhas, 46%, 36%, 56%, 45%, 49%, 56%, 40% e 47%, respectivamente (Figura 8). Este efeito do transporte deve-se essencialmente a emissões associadas ao uso de combustível (Tabela 9). Só para FD e MD se deve a consumos associados à produção do combustível e do próprio meio de transporte, respectivamente (Tabela 9).

Para todas estas categorias em que o transporte tem um efeito predominante, e à excepção de ME, o processo de reciclagem é o segundo contributo mais importante para o resultado, variando esta contribuição de 18% (POF) a 39% (FD). Nestes casos, devido predominantemente ao consumo de electricidade para TET, CC, PMF, e POF, devido ao consumo de combustível para TA e FD e devido essencialmente ao consumo de FeCl_3 para MD. Para TA a electricidade tem também um contributo importante e para TET, PMF e POF o combustível também. Ou seja, para TA, TET, PMF e POF, tanto os consumos de electricidade como de combustível têm grande influência nos resultados do sistema.

Para as restantes categorias de impacto, Ecotoxicidade marinha (MET), Ecotoxicidade de água doce (FET) e FE (Eutrofização de água doce) da área de protecção *Ecossistema* e Depleção da camada de ozono (OD), Radiação ionizante (IR) e Toxicidade humana (HT) da área de protecção *Saúde humana*, e Depleção de água (WD) da área de protecção *Recursos*, há preponderância do processo de reciclagem: para todas, à excepção de OD, as cargas ambientais estão associadas à produção da electricidade consumida; no caso da OD o resultado deve-se essencialmente ao consumo de FeCl_3 e também de combustível.

Concluindo, para o sistema *Reciclagem* não resta qualquer dúvida sobre o efeito ambiental do uso de combustível – no transporte e no próprio processo de reciclagem – e de electricidade e de FeCl_3 – no processo de reciclagem.

Para o sistema ***Incineração*** as oportunidades de melhoria são mais diversificadas (Figura 9), isto é, foi identificado um maior número de processos, ou de fluxos elementares (16), que influenciam os resultados deste sistema nas várias categorias de impacto.

Na Ocupação de solo agrícola verifica-se um contributo preponderante de 87% devido à produção de carvão activado, pelo uso de solo (Tabela 9). O aterro de escórias é o principal responsável pelo impacto nas categorias de Ocupação de solo urbano (ULO) e Transformação de solo natural (NLT): para ULO predomina o efeito das cargas específicas deste processo, isto

é, a ocupação do solo na construção e pelo próprio aterro (Tabela 9); para NLT o impacto negativo (valor positivo) da construção do aterro, devido à transformação do solo para a rede rodoviária (Tabela 9) é contraposto pela transformação do solo após o encerramento do aterro, traduzida nas cargas ambientais específicas do processo (valor negativo).

O resultado do sistema *Incineração* para a Acidificação terrestre (TA), da área de protecção *Ecossistema*, Formação de partículas (PMF) e Formação de oxidantes fotoquímicos (POF), da área de protecção *Saúde humana*, deve-se às emissões de óxidos de azoto, térmico (44%, 38% e 45%, respectivamente) e combustível (30%, 26% e 31%, respectivamente). Os resultados para a Ecotoxicidade terrestre (TET) e Alterações Climáticas (CC) resultam também predominantemente de emissões atmosféricas da própria unidade de incineração: de zinco (97%) e de CO₂ fóssil (88%), respectivamente (Figura 9). O mesmo se passa para a Depleção de água, devido essencialmente (63%) ao consumo de água no próprio processo.

As emissões *long-term* para água subterrânea, resultantes dos lixiviados dos aterro de escórias e cinzas (após 100 anos), têm contributos predominantes para as categorias de impacto de Ecotoxicidade marinha (MET), Ecotoxicidade de água doce (FET), Toxicidade Humana (HT) e Eutrofização marinha (ME): emissões de Cu (37%) e Mn (29%) para MET; Cu (38%) e Zn (28%) para FET; nitratos (19%) para ME; e Mn (97%) para HT. Nota-se assim um efeito importante destas cargas ambientais de longo prazo resultantes das próprias pilhas.

Para as categorias de impacto de Eutrofização de água doce (FE) e Radiação ionizante (IR), das áreas de protecção *Ecossistema* e *Saúde humana*, respectivamente, o resultado é predominantemente causado pelo uso de cimento na solidificação das cinzas resultantes da incineração: a produção de cimento contribui com 40% para o resultado deste sistema em IR e as cargas ambientais associadas à sua deposição em aterro contribuem com 42% para o resultado de FE.

Do aterro de escórias resultam cargas ambientais importantes para a Depleção da camada de ozono (OD) e para a Depleção de recursos fósseis (FD), respectivamente 37% e 33%, associadas predominantemente ao consumo de diesel e ao de asfalto, respectivamente (Figura 9 e Tabela 9).

Concluindo a análise até aqui efectuada para o sistema *Incineração* verifica-se uma contribuição importante das emissões atmosféricas da própria unidade de incineração, mas também das emissões *long-term* para água subterrânea dos aterros de escórias e cinzas e de recursos utilizados nesses aterros como o próprio cimento, diesel e asfalto.

Adicionalmente, a própria unidade de incineração tem um contributo importante (77%) apenas para a Depleção de metais (MD).

Contrariamente, para o sistema *Aterro* (Figura 10) há um efeito predominante da construção do próprio aterro e das cargas específicas do processo (independentes do resíduo a tratar) para o resultado da maioria das categorias de impacto. Para 14 das 18 categorias de impacto analisadas, um destes dois processos é dominante e só em 4 das categorias de impacto os seus contributos não são expressivos.

Assim, para as Ecotoxicidades marinha e de água doce (MET e FET) e Toxicidade humana (HT) são preponderantes os contributos das emissões *long-term* de Cu (39% para MET e FET), e Mn (97% para HT) para água subterrânea. Estas emissões provêm dos lixiviados do aterro de RSU e dos aterros de escórias e cinzas da incineração das lamas resultantes do tratamento do lixiviado *short-term* do aterro de RSU. Para a Eutrofização marinha (ME) contribuem essencialmente as emissões *long-term* para água subterrânea de azoto orgânico (63%), resultantes do lixiviado do aterro de RSU (Tabela 9).

Para a Ocupação de solo urbano (ULO), Transformação de solo natural (NLT), Ecotoxicidade terrestre (TET), Eutrofização de água doce (FE), Alterações climáticas (CC), Formação de oxidantes fotoquímicos (POF), Depleção da camada de ozono (OD), radiação ionizante (IR), e Depleção de recursos, fósseis (FD), metais (MD) e água (WD), predomina o efeito da construção do aterro sanitário com contributos que variam de 9% (para NLT) a 79% (para OD).

Nestes casos, devido predominantemente (Tabela 9): à ocupação e transformação do solo pela rede rodoviária para ULO e NLT; às emissões associadas à produção do combustível usado na construção (para TET) e ao uso desse combustível (para CC e POF, respectivamente CO₂ fóssil e óxidos de azoto); às cargas ambientais associadas à produção do asfalto (para OD e FD, respectivamente emissões e consumos); às emissões associadas à produção de escavadoras (para FE); à manutenção da rede rodoviária (para IR); e aos consumos relacionados com os transportes (para MD) e à produção da brita (para WD).

Para a ocupação de solo agrícola (ALO), Acidificação terrestre (TA) e Formação de partículas (PMF) é dominante o contributo das cargas específicas do aterro sanitário: para ALO, devido à ocupação do solo pelo próprio aterro, e para TA e PMF, devido principalmente às emissões de óxidos de azoto resultantes do uso de diesel na distribuição e compactação dos resíduos no aterro.

Concluindo, para o sistema *Aterro* nota-se um efeito ambiental significativo associado à construção do próprio aterro e a cargas ambientais resultantes da sua operação, mas independentes do resíduo a tratar. Só para as categorias de impacto de toxicidade – MET, FET e HT, e, adicionalmente, para a Eutrofização marinha – se verifica o predomínio de cargas específicas dos resíduos, *long-term* e para a água subterrânea.

5.3. ANÁLISE DOS PERFIS AMBIENTAIS 2012 E 2016

O perfil ambiental da gestão das pilhas em *Portugal continental em 2012* (Figura 11) mostra um impacto preponderante do sistema de reciclagem para todas as categorias de impacto, à excepção das categorias de impactos de toxicidade (TET, MET, FET, HT) e Eutrofização marinha (ME), isto é, para todas as categorias em que o sistema *Reciclagem* mostrou ter o pior desempenho na análise comparativa com as outras alternativas. Nestas, o impacto da *Incineração* é preponderante para a TET, e, para as restantes categorias (MET, FET, HT e ME), domina o impacto da *Deposição em Aterro*. Assim, uma vez que a legislação comunitária em vigor estabeleceu este limite mínimo de reciclagem, a melhoria do impacto deste sistema de gestão para Portugal deve passar por intervir nos sistemas referidos e nas categorias de impacto indicadas.

Em 8 das 13 categorias de impacto em que o sistema *Reciclagem* apresenta o maior contributo para o resultado do perfil ambiental, o processo que mais influencia o seu resultado é o transporte internacional das pilhas (ULO, NLT, TA, CC, PMF, POF, FD e MD). Para 4 das restantes categorias o processo de reciclagem é o dominante (FE, OD, IR e WD) sendo que só numa (ALO) o contributo é dominado pelo fabrico dos pilhões. No sentido de melhorar o desempenho ambiental da gestão das pilhas em Portugal, nas condições estudadas, será por isso de considerar em primeiro lugar a escolha dum processo de reciclagem em local mais próximo e/ou um sistema de transporte alternativo com menor impacto ambiental.

Para as categorias em que no perfil ambiental domina o impacto do destino *Aterro* (MET, FET, HT e ME) é de salientar que só para ME o sistema *Aterro* é o pior na análise comparativa com as outras alternativas. Para as outras, o sistema *Incineração* foi identificado como tendo o pior desempenho, mas com impactos do sistema *Aterro*, embora menores, da mesma ordem de grandeza. A sua dominância na análise deste perfil ambiental resulta do facto da fracção de pilhas nos RSU indiferenciados que são encaminhadas para aterro ser significativamente superior à fracção enviada para incineração. A melhoria do desempenho neste sistema *Aterro*, pode passar pelo melhor controlo das emissões *long-term* para águas subterrâneas: de cobre e manganês, no caso de MET e FET; de manganês, no caso de HT; e de azoto orgânico, no caso de ME. Estas são também as categorias de impacto em que o contributo específico de emissões resultantes do próprio resíduo é significativo (para as restantes há um contributo dominante da construção e/ou operação do aterro).

A melhoria do sistema implementado ao nível de TET, em que como já referido o contributo da incineração é predominante, pode passar pelo controlo das emissões de zinco para o ar no processo de incineração.

O *perfil ambiental para 2016* mostra que se mantém a preponderância do sistema de *Reciclagem* para todas as categorias referidas para 2012, mas adicionalmente para a TET e ME, em que este sistema ultrapassa o efeito da incineração e do aterro, respectivamente. Para todas as categorias o aumento da contribuição da reciclagem é notável, mas para ULO, NLT, e TET este aumento é mais acentuado. Para as outras categorias de toxicidade (MET, FET e HT) mantém-se a proporção da contribuição dos sistemas *Aterro* e *Incineração* com dominância do *Aterro*. Este perfil reflecte, como já referido, uma situação possível para o cumprimento das metas de reciclagem de pilhas estabelecidas para 2016. Neste caso, a melhoria do seu desempenho ambiental pode passar pela intervenção ao nível dos processos, tal como já referido anteriormente na análise do perfil para 2012. Uma vez que nesta situação o impacto em TET e ME é dominado pelo sistema *Reciclagem* será de considerar a sua redução, o que pode passar pela intervenção no Transporte internacional das pilhas, o processo que mais contribui para o resultado deste sistema nestas categorias.

Caso se considerem as vantagens ambientais resultantes da recuperação de materiais e energia em cada sistema, obtêm-se os perfis ambientais 2012 e 2016 apresentados na Figura 12. Em ambos os casos, a vantagem ambiental associada aos materiais recuperados na reciclagem é notória e domina o perfil ambiental.

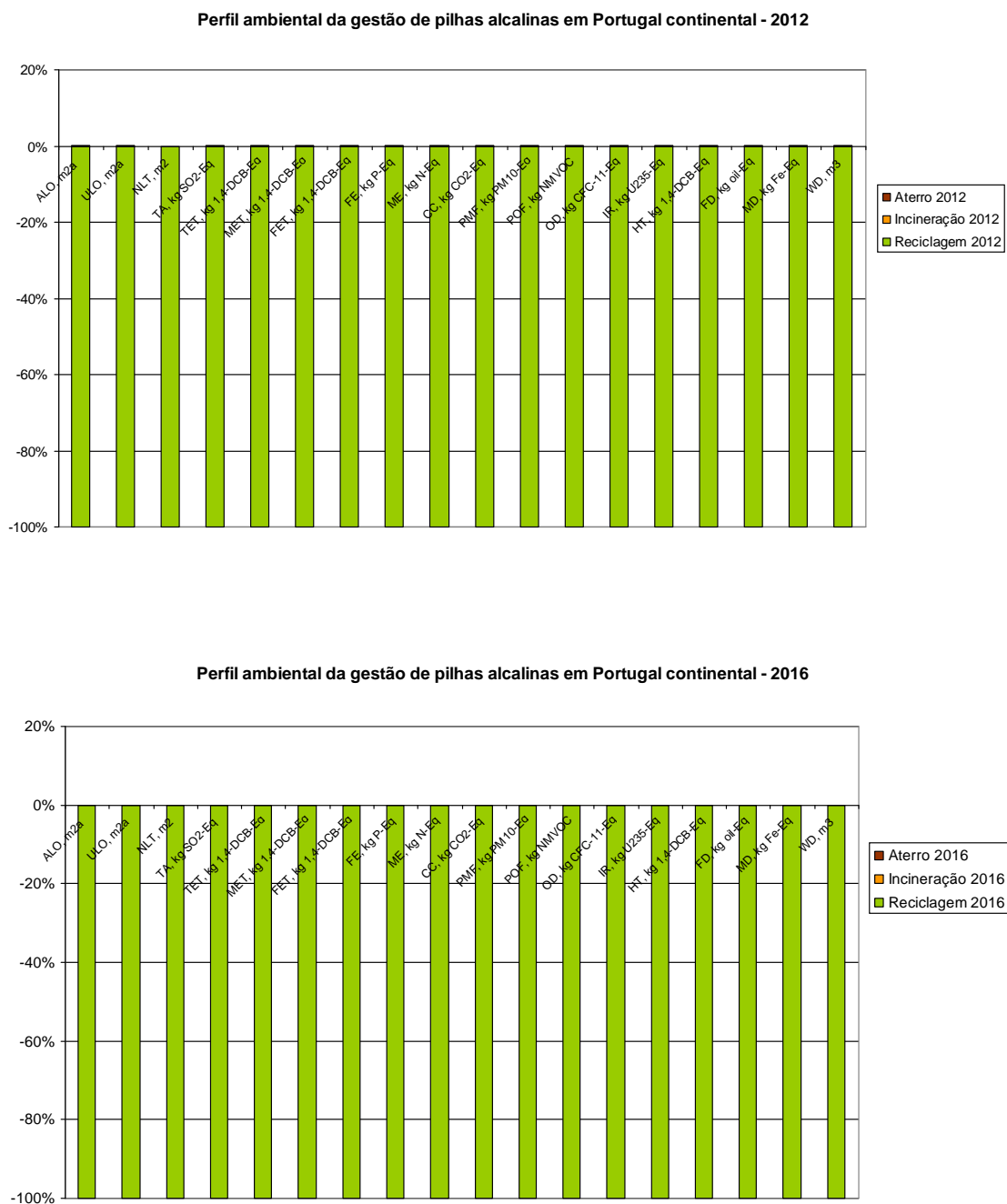


Figura 12. Perfil ambiental da gestão de pilhas alcalinas usadas em Portugal continental, 2012 e 2016 tendo em conta as vantagens ambientais resultantes da recuperação de materiais e energia em cada sistema.

6. CONCLUSÕES

As 3 alternativas de gestão de pilhas alcalinas usadas recolhidas em Portugal continental, tendo como destino final a deposição em aterro, a incineração e a reciclagem na Áustria, foram comparadas usando a metodologia de ACV e o método de avaliação de impactos Recipe 2014 ao nível do ponto médio e para a perspectiva *Hierarchist*. Este método inclui 18 categorias de impacto das áreas de protecção Ecossistema, Saúde humana e Recursos.

No caso dos sistemas de deposição em aterro e incineração modelaram-se os processos de destino final de modo a estimar os recursos e emissões (fluxos de entrada e saída) tendo em conta tanto os parâmetros dos próprios processos em Portugal, como a composição das pilhas, obtendo assim resultados específicos para este tipo de resíduos.

Em 13 das 18 categorias de impacto analisadas por este método, a *Reciclagem* apresenta-se como a pior opção. Tais categorias são das áreas de protecção de *Ecossistema* (6 de um total de 10 categorias: Ocupação de solo agrícola e urbano, Transformação de solo natural, Acidificação terrestre, Eutrofização de água doce e Alterações climáticas), *Saúde humana* (4 de um total de 5 categorias: Formação de partículas, Formação de oxidantes fotoquímicos, Depleção da camada de ozono e Radiação ionizante) e *Recursos* (todas as 3 categorias: Depleção de recursos fósseis, metais e água). Para quatro das 18 categorias de impacto a *Incineração* é a pior opção; três destas categorias estão classificadas na área de protecção *Ecossistema* (Ecotoxicidade terrestre, marinha e de água doce) e adicionalmente, Toxicidade humana da área de protecção *Saúde humana*. No entanto, os resultados para o sistema *Aterro* são próximos dos da *Incineração* para a Ecotoxicidade marinha e de água doce e Toxicidade humana. A *Incineração* é assim a pior opção nas categorias de impacto de toxicidade. O *Aterro* é o pior sistema unicamente na categoria de Eutrofização marinha, também da área de protecção *Ecossistema*.

Através da identificação dos processos que mais contribuem para o resultado em cada categoria foram identificados os que permitem melhorar o desempenho ambiental de cada alternativa de gestão.

Assim, para o sistema *Reciclagem* e para a categoria de impacto Ocupação de solo agrícola, pode conseguir-se uma melhoria com o fabrico dos pilhões, em particular na produção dos papéis constituintes; para as restantes categorias de impacto a melhoria do desempenho do sistema passa pela intervenção sobre o tipo de transporte internacional e/ou no processo de reciclagem propriamente dito, podendo haver um efeito significativo num maior número de categorias de impacto através da actuação no transporte. Neste sistema é de grande importância o efeito ambiental do uso de combustível – no transporte e no próprio processo de reciclagem – e de electricidade e de FeCl_3 – no processo de reciclagem.

Para o sistema *Incineração*, são diversos os processos, recursos e emissões que determinam o resultado nas 18 categorias de impacto consideradas, algumas das quais independentes do resíduo em estudo, isto é, que ocorreriam da mesma forma para qualquer outro resíduo. Verifica-se uma contribuição importante das emissões atmosféricas da própria unidade de incineração, mas também das emissões *long-term* para água subterrânea dos aterros de escórias e cinzas, e de recursos utilizados nesses aterros, como o próprio cimento, diesel e asfalto.

Para as categorias de impacto em que o sistema mostrou um pior desempenho na análise comparativa com as outras 2 alternativas, a melhoria pode passar pela intervenção ao nível das emissões de zinco para o ar (para a Ecotoxicidade terrestre) e nas emissões *long term* de cobre, de manganês e de zinco para água subterrânea. Estas emissões *long-term* resultam dos lixiviados após 100 anos de deposição das cinzas e escórias resultantes da incineração e as emissões de zinco para o ar resultam da incineração das pilhas.

Para o sistema *Aterro* nota-se um efeito ambiental significativo associado à construção do próprio aterro e a cargas ambientais resultantes da sua operação, mas independentes do resíduo a tratar. Só para as categorias de impacto de toxicidade – MET, FET e HT, e, adicionalmente, para a Eutrofização marinha – se verifica o predomínio de cargas específicas dos resíduos, *long-term* e para a água subterrânea.

Apesar deste não ser o sistema com pior desempenho na Ecotoxicidade marinha, de água doce e Toxicidade humana, é o segundo pior sistema logo a seguir à *Incineração* e com resultados da mesma ordem de grandeza. Neste caso a melhoria pode passar também pelas emissões *long-term* de cobre e manganês para águas subterrâneas. Neste caso, estas emissões *long-term* resultam tanto do aterro de RSU, como também dos aterros das escórias e cinzas resultantes da incineração das lamas do tratamento dos lixiviados. Adicionalmente para a categoria de impacto em que o *Aterro* é o sistema com pior desempenho – a Eutrofização marinha – a melhoria pode passar pela redução das emissões de azoto orgânico resultantes do lixiviado *long-term* do aterro de RSU.

Para todas as categorias de impacto deste método, se adicionalmente contabilizarmos a recuperação de materiais e energia, nas condições apresentadas nos respectivos inventários, verifica-se uma notória vantagem do sistema *Reciclagem*.

O perfil ambiental da gestão das pilhas usadas em Portugal continental mostra a predominância do sistema *Reciclagem* para todas as categorias de impacto em que este sistema mostra o pior desempenho na análise comparativa das três alternativas. Para a Ecotoxicidade terrestre, o sistema *Incineração* mostra o pior desempenho nessa análise e mantém um contributo predominante no *perfil ambiental de 2012*. Mas, para as restantes

categorias (Ecotoxicidade marinha e de água doce e Toxicidade humana), o mau desempenho ambiental da *Incineração* é ultrapassado pelo do sistema *Aterro*, pois a quantidade de pilhas com este destino final é maior e o impacto relativo dos dois sistemas (*Incineração* e *Aterro*) é próximo, como já referido. Para a Eutrofização marinha é também o *Aterro* – o pior dos 3 sistemas nesta categoria – que marca o resultado no *perfil ambiental de 2012*.

O aumento da taxa de reciclagem, traduzida no *perfil ambiental 2016* irá conduzir à influência dominante deste sistema de *Reciclagem* na Ecotoxicidade terrestre (anteriormente dominada pelo sistema *Incineração*) e na Eutrofização marinha (anteriormente dominada pelo sistema *Aterro*). Para todas as categorias o aumento da contribuição da reciclagem é notável, mas para Ocupação de solo urbano, Transformação de solo natural e Ecotoxicidade terrestre este aumento é mais acentuado. Em todos estes, é preponderante o efeito do processo de transporte internacional das pilhas para reciclagem.

Com base nos resultados obtidos neste estudo deve ser questionada a vantagem ambiental da reciclagem das pilhas alcalinas domésticas recolhidas em Portugal continental, nas condições analisadas. No entanto, no caso de se alocar a vantagem ambiental da recuperação de materiais e energia a cada um dos sistemas respectivos, a reciclagem tem um previsível efeito preponderante e benéfico.

7. BIBLIOGRAFIA

Almeida M F, Xará S, Delgado J, Costa C (2006) Characterization of spent AA household alkaline batteries. *Waste Manag* 26(5):466-76. DOI:10.1016/j.wasman.2005.04.005

Almeida M F, Xará S, Delgado J, Costa C (2009). Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration. *Waste Manag* 29(1):342-349. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.03.011

Althaus H-J, Chudacoff M, Hischer R, Jungbluth N, Osses M, Primas A (2007). Life Cycle Inventories of Chemicals. Ecoinvent Report N°8. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

APA (2013a) Relatório de Estado do Ambiente 2013. APA-Agência Portuguesa do Ambiente (Portuguese Environment Agency). ISBN:978-972-8577-67-4

APA (2013b) Relatório Anual 2012 Resíduos Urbanos. APA-Agência Portuguesa do Ambiente (Portuguese Environment Agency)

APA (2014 a) Sistemas de Gestão e Infraestruturas. APA-Agência Portuguesa do Ambiente (Portuguese Environment Agency).
<http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933&sub3ref=934>

APA (2014 b) Licenças ambientais emitidas, Gestão de Resíduos, Aterros de resíduos urbanos ou de outros resíduos não perigosos, com excepção dos aterros de resíduos inertes, que recebam mais 10 t por dia ou com uma capacidade total superior a 25 000 t. APA-Agência Portuguesa do Ambiente (Portuguese Environment Agency). <http://ladigital.apambiente.pt/>

APA (2014 c) Licença Ambiental da Lipor (e aditamentos). Licenças ambientais emitidas, Gestão de Resíduos, Instalações de incineração de resíduos urbanos, abrangidas pelo Decreto -Lei n.º 85/2005, de 28 de Abril, com uma capacidade superior a 3 t por hora. APA-Agência Portuguesa do Ambiente (Portuguese Environment Agency). <http://ladigital.apambiente.pt/>

APA (2014 d) Licença Ambiental da Valorsul (e aditamentos). Licenças ambientais emitidas, Gestão de Resíduos, Instalações de incineração de resíduos urbanos, abrangidas pelo Decreto -Lei n.º 85/2005, de 28 de Abril, com uma capacidade superior a 3 t por hora. APA-Agência Portuguesa do Ambiente (Portuguese Environment Agency). <http://ladigital.apambiente.pt/>

Bicocchi S (1998) Les polluants et les techniques d'épuration des fumées (cas des unités de destruction thermique des déchets). Lavoisier TEC&DOC, Paris.

Classen M, Althaus H-J, Blaser S, Tuchschnid M, Jungbluth N, Doka G, Faist Emmenegger M, Scharnhorst W (2009) Life Cycle Inventories of Metals. Ecoinvent Report N°10. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Commission of the European Communities (2003) Commission Staff Working Paper, Directive of the European Parliament and of the Council on Batteries and Accumulators and Spent Batteries and Accumulators, Extended Impact Assessment. COM(2003)723 final. http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/pdf/exten_impact_assessment.pdf

Doka G (2013) Updates to Life Cycle Inventories of Waste Treatment Services – part II: waste incineration. Doka Life Cycle Assessments, Zurich.
<http://www.doka.ch/ecoinventMSWlupdateLCI2013.pdf>

Doka G (2009) Life Cycle Inventories of Waste Treatment Services. Ecoinvent Report N°13. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Ecoinvent, 2010. Ecoinvent database v2.2. Swiss Centre for Life Cycle Inventories. Dübendorf, Switzerland.

EEA (2009) EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook — 2009: Municipal waste incineration, EEA-European Environment Agency. <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009>

Erichsen H, Hauschild M (2000) Technical data for waste incineration - background for modelling of product specific emissions in a life cycle assessment context. Department of Manufacturing Engineering Technical University of Denmark.

Faist Emmenegger M, Heck T, Jungbluth N, Tuchschild M (2007) Erdgas. In: Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Ecoinvent Report N°6-V. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Frischknecht R, Tuchschild M, Faist Emmenegger M, Bauer C, Dones R (2007) Strommix und Stromnetz. In: Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Ecoinvent Report N°6-XVI. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Goedkoop M J, Heijungs R, Huijbregts M, De Schryver A, Struijs J, Van Zelm R (2013) ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. First edition Report I: Characterisation. <http://www.lcia-recipe.net>

ISO-International Organization for Standardization (2006a) ISO 14040:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework. Geneva, Switzerland.

ISO-International Organization for Standardization (2006b) ISO 14044:2006, Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and guidelines. Geneva, Switzerland.

Jungbluth N (2007) Erdöl. In: Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Ecoinvent Report N°6-IV. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Kellenberger D, Althaus H-J, Jungbluth N, Künniger T, Lehmann M, Thalmann P (2007) Life Cycle Inventories of Building Products. Ecoinvent Report N°7. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Koehler A, Peyer F, Salzmann C, Saner D (2011) Probabilistic and Technology-Specific Modeling of Emissions from Municipal Solid-Waste Incineration. Environ Sci Technol 45(8):3487-95. DOI:10.1021/es1021763

Lipor (2013) Relatório de Sustentabilidade 2012. <http://www.lipor.pt/pt/bibliotecas/>

Official Journal of the European Union (2006) Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC. Official Journal L 266, 26/09/2006.

Official Journal of the European Union (2008) Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal L 312, 22/11/2008.

Spielmann M, Bauer C, Dones R, Tuchschnid M (2007) Transport Services. Ecoinvent Report Nº14. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Valorsul (2009) Relatório de Sustentabilidade 2009.
http://www.valorsul.pt/media/85979/rs_valorsul_2009.pdf

Valorsul (2013) Relatório e Contas 2012 & Caderno de Sustentabilidade.
http://www.valorsul.pt/media/222437/relatorio-e-contas-2012-valorsul_v2.pdf

Werner F, Althaus H-J, Künniger T, Richter K, Jungbluth N (2007) Life Cycle Inventories of Wood as Fuel and Construction Material. Ecoinvent Report Nº9. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland.

Xará S, Delgado J, Almeida M F, Costa C (2009) Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries. Waste Manag 29(7):2121-31. DOI:10.1016/j.wasman.2009.03.010

Xará S, Delgado J, Almeida M F, Costa C (2013) Laboratory study on the leaching potential of spent alkaline batteries using a MSW landfill leachate. J Mater Cycles 15(1):61-72. DOI: 10.1007/s10163-012-0091-8

Xará S, Almeida M F, Costa C (2014) Life cycle assessment of alternatives for recycling abroad alkaline batteries from Portugal. Int J Life Cycle Assess 19(7):1382-1408. DOI: 10.1007/s11367-014-0746-x

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHO FUTURO

A política e a legislação europeia na área dos resíduos têm como principal fundamento a protecção do ambiente e o uso eficiente dos recursos em direcção a uma Sociedade de Reciclagem. Nesse sentido, durante muito tempo, a hierarquia das opções de gestão de resíduos estabelecia, sem qualquer dúvida, a preferência pela reciclagem, seguida da valorização energética, e, por fim, a deposição em aterro. A legislação europeia relativa à gestão das pilhas e acumuladores, que data de 2006, refere que, tendo em conta os impactos ambientais do transporte, os Estados-Membros (EM) devem tomar as medidas necessárias à maximização da recolha selectiva e minimizar a sua deposição com os resíduos indiferenciados, com vista a que seja atingido um elevado nível de reciclagem e, para isso, estabelece taxas de recolha mínimas. No entanto, a mais recente Directiva-Quadro na área dos resíduos, que data de 2008, já prevê que na aplicação da tradicional hierarquia das opções de gestão de resíduos, os EM tomem medidas para incentivar as opções conducentes aos melhores resultados ambientais globais. Assim, pode ser necessário estabelecer fluxos de resíduos específicos que se afastem da hierarquia, caso isso se justifique pela aplicação do conceito de ciclo de vida aos impactos globais da geração e gestão desses resíduos. No entanto, desconhece-se que esteja prevista qualquer alteração nas metas de recolha selectiva e de reciclagem das pilhas.

O objectivo do trabalho apresentado enquadra-se no âmbito destas preocupações, pois desenvolve conhecimento na aplicação de metodologias que podem ser usadas para avaliar o desempenho ambiental de alternativas de gestão de resíduos sólidos urbanos, tendo em conta a realidade do País, e, no imediato, faz a sua aplicação a sistemas de gestão de pilhas alcalinas usadas. De facto, apesar da legislação apelar à realização deste tipo de análises, o conhecimento disponível para as realizar é geralmente diminuto, pois além de se exigir uma extensa caracterização dos resíduos em causa, é necessário estimar o contributo de cada resíduo para as cargas ambientais globais de cada processo de tratamento, o que torna a análise particularmente complexa. Por exemplo, nos processos de incineração e de deposição em aterro, um resíduo é parte de uma grande diversidade de resíduos e esta complexidade é acrescida quando se trata de resíduos multimateriais, tais como as pilhas. No que concerne à reciclagem, são constantes as especificidades dos processos que operam com resíduos, bem como a falta de dados que permitam fazer uma sua correcta avaliação ambiental, além de que,

mesmo que possam existir, se referem a realidades nacionais ou locais que não são generalizáveis. Por isso, as análises que se aconselham a fazer para moldar a legislação europeia ou nacional em matéria de gestão de resíduos, ou para basear decisões com base na legislação existente, pede quase sempre um suplemento de conhecimento não disponível e uma boa maleabilidade de adequação do conhecimento fragmentado existente, de modo a construir e analisar cenários tão próximos quanto possível dos cenários reais e potenciais.

No que concerne ao problema particular da gestão das pilhas esgotadas, pode questionar-se, de imediato, não só a actual abrangência de obrigatoriedade de recolha de pilhas, incluindo até as consideradas mais inofensivas, mas também a falta de conhecimento científico que sustente uma diferente directriz na legislação europeia nesta área ou justifique alterações de carácter nacional ou regional.

Assim, as tarefas cometidas a este trabalho passaram pela caracterização laboratorial de pilhas alcalinas esgotadas, assim como pela quantificação de emissões resultantes da sua incineração e da sua deposição em aterro, através, respectivamente, de ensaios laboratoriais de queima e de lixiviação em coluna.

Na caracterização laboratorial foram usadas pilhas obtidas num ecocentro da região, formato AA, e, além da identificação dos seus componentes estruturais, procedeu-se à quantificação da massa, teores de humidade, cinzas, zinco e óxido de zinco no ânodo, manganês no cátodo, hidróxido de potássio nos componentes internos, teor de metais pesados em diversos componentes e determinação do poder calorífico dos papéis, do cátodo e do ânodo.

Na quantificação das principais emissões gasosas resultantes da incineração de pilhas, simulada através de ensaios laboratoriais de queima, as pilhas foram mantidas durante 1 h a 1273 K num tubo de aço refractário suportado num forno eléctrico horizontal. Foram determinados os teores de enxofre, cloretos e metais, respectivamente por gravimetria com sulfato de bário, método de Volhard e espectrometria de absorção atómica, tanto nas soluções obtidas na lavagem do tubo, como nos 2 borbulhadores colocados em série por onde foram conduzidas as emissões gasosas.

A quantificação de emissões resultantes da deposição das pilhas em aterro foi simulada através de duas séries de ensaios laboratoriais de lixiviação em colunas, cheias com pilhas, quer inteiras quer transversalmente cortadas. A primeira série decorreu em duas etapas e utilizou-se água desionizada ou solução de ácido nítrico como agente de lixiviação. Na primeira etapa o lixiviado circulou em circuito aberto, de baixo para cima, ao longo da coluna; e, na segunda, o lixiviado circulou em circuito fechado. Na segunda série usou-se lixiviado de um aterro de resíduos sólidos urbanos como solução de extracção. Em ambas as séries foram

periodicamente retiradas amostras para determinação de pH, condutividade, densidade, potencial redox, sulfatos, cloretos e metais pesados.

Tal como esperado, na caracterização das pilhas verificou-se que o cátodo, o ânodo e a estrutura exterior de aço são os principais contribuintes para a massa média de 23,5 g. O cátodo é também o principal responsável pelo poder calorífico das pilhas, bem como pelo seu teor em metais pesados. O mercúrio destas pilhas consideradas “mercury-free” é vestigial. Os teores de zinco e de óxido de zinco no ânodo são muito variáveis.

Nos ensaios de queima concluiu-se que as emissões de zinco, o metal mais emitido, representam cerca de 6,5% do obtido nas pilhas. As emissões de manganês (cujo óxido é o principal componente do cátodo) e de ferro (do colector catódico) são insignificantes quando comparadas com a sua quantidade nas pilhas alcalinas AA. O mercúrio é o metal das pilhas com mais elevada volatilidade e foi captado mesmo no segundo borbulhador. A quantidade de cloretos captada corresponde a cerca de 36% do cloro existente no invólucro de PVC das pilhas. Uma parte considerável do HCl formado na incineração do invólucro de PVC é neutralizada com KOH, óxidos de zinco e de manganês e, por isso, não é totalmente libertado no gás.

Os resultados da primeira série dos ensaios de lixiviação mostraram que a quantidade total de substâncias lixiviadas em testes com pilhas cortadas foi mais elevada do que com as pilhas inteiras, sendo zinco e sulfatos os componentes mais presentes nas soluções de lixiviação. De um modo geral, a quantidade de substâncias dissolvidas em circuito aberto é mais elevada do que em circuito fechado devido ao efeito de saturação da solução e da ausência de adição de solução fresca. Na segunda série de ensaios, os resultados mostraram que a influência das pilhas alcalinas na composição do lixiviado varia com a sua integridade física e com a relação L/S. Como principais alterações ao longo dos testes contam-se o pH e o potencial redox do lixiviado que aumentaram como resultado do contacto com as pilhas, em particular o pH nos ensaios com as pilhas cortadas. A densidade e a condutividade do lixiviado não se alterou significativamente com as pilhas inteiras, em contraste com o ensaio com as pilhas cortadas.

Os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais de queima e de lixiviação foram incorporados na modelação de processos de deposição em aterro – com base num modelo já existente – e de incineração – para o qual foi necessário criar um modelo novo, pois os existentes não correspondem aos processos de incineração do nosso País. Adicionalmente, nessa modelação usaram-se parâmetros de caracterização dos aterros e das unidades de incineração nacionais – compilação realizada também no âmbito do presente trabalho. Desta modelação resultam os elementos quantitativos que fazem o conhecimento de todos os recursos e emissões que estão associados a cada um destes processos de gestão de pilhas alcalinas esgotadas. A estas duas alternativas de gestão das pilhas juntou-se também a alternativa de reciclagem. Em Portugal,

existe recolha selectiva e encaminhamento para reciclagem deste tipo de pilhas desde 2006 e 2008, respectivamente. Devido à inexistência no País de instalações de reciclagem de pilhas alcalinas, essas foram enviadas primeiramente para a Áustria, depois para França e actualmente pondera-se o seu envio para Espanha. Por isso, se realizou também um estudo comparativo do desempenho ambiental destas 3 alternativas processuais de reciclagem de pilhas, que será posteriormente comentado.

Com vista a aplicar a perspectiva do ciclo de vida no apoio à tomada de decisões (requisito mencionado na legislação europeia como justificando o possível desvio da hierarquia tradicional nas opções de gestão de determinados fluxos de resíduos) foram definidos sistemas para as três alternativas de gestão – *deposição em aterro, incineração e reciclagem* – que consideram todo o ciclo de vida das pilhas enquanto resíduo, isto é, desde que são descartadas pelo consumidor, em locais de deposição selectiva ou nos resíduos indiferenciados, até à sua eliminação, ou seja, até que os resíduos provenientes do seu tratamento passam a ser parte integrante do ambiente. Estes sistemas integram os dois processos de tratamento modelados, como anteriormente referido, e a sua análise por esta via permite avaliar os potenciais impactos ambientais associados a cada um, tal como previsto nesta metodologia. Na análise comparativa dos processos de reciclagem, o inventário baseou-se em dados obtidos na literatura para os processos de França (F) e Espanha (S), e em dados fornecidos pela empresa que opera o processo de reciclagem na Áustria (A).

Porém, deve notar-se que a definição de sistemas nesta perspectiva de ciclo de vida requer que na sua análise sejam contemplados muitos dos processos que se relacionam com os processos de tratamento principais. Por exemplo, no caso do sistema *Reciclagem*, são também incluídos os processos auxiliares, tais como o fabrico dos pilhões usados na recolha e/ou transporte das pilhas esgotadas, e o seu transporte internacional para o local da reciclagem, entre outros. Nos casos de *Deposição em aterro* e *Incineração*, inclui-se, por exemplo, a produção de energia e o fabrico das matérias-primas para o tratamento das respectivas emissões.

Tanto na análise destes sistemas alternativos de destino final, assim como na das opções de reciclagem das pilhas, usou-se a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), normalizada na série 14040 da ISO. Esta contempla quatro fases: definição do objectivo e do âmbito; inventário; avaliação de impactos e interpretação. Na definição do objectivo e do âmbito, o sistema em estudo é definido (segundo a perspectiva de ciclo de vida mencionada) e o objectivo do trabalho é estabelecido. A definição do âmbito inclui uma série de requisitos de onde se destaca a definição da fronteira do sistema, unidade funcional, requisitos dos dados e interpretação a ser usada. O inventário consiste na compilação de todas as entradas e saídas (ao nível de fluxos elementares) necessárias ao sistema. Na avaliação de impactos, são

utilizados factores de caracterização, para converter os resultados do inventário no impacto ambiental, que se baseiam em mecanismos ambientais que ligam intervenções feitas pelo homem a um conjunto de áreas de protecção. O fim do mecanismo ambiental é chamado de impacto final (*endpoint*) e um ponto a meio desse mecanismo é referido como ponto médio (*midpoint*). Há métodos de impacto com resultados ao nível do ponto médio e outros com resultados ao nível do impacto final. Por fim, na fase de interpretação analisam-se os resultados das fases de inventário e de avaliação de impactos, para retirar conclusões e eventualmente identificar oportunidades de melhoria, tendo em conta os objectivos do estudo.

Na análise comparativa dos processos de reciclagem, usou-se o método de avaliação de impactos Eco-Indicator 99, versão *Hierarchist* com duas opções, com e sem a inclusão das emissões de longo prazo. O método é de impacto final e considera três categorias de danos – Saúde Humana, Qualidade do Ecossistema e Recursos, agrupando 11 categorias de impacto: danos na Saúde Humana – Carcinogenia, Efeitos respiratórios causados por substâncias orgânicas e inorgânicas, Alterações climáticas, Radiação ionizante e Depleção da camada de ozono; danos na Qualidade do Ecossistema – Ecotoxicidade, Acidificação e eutrofização, Ocupação do solo; danos nos Recursos – Extração de minerais e de Combustíveis fósseis. Para facilidade de análise e interpretação, cada sistema foi dividido em: (i) fabrico dos pilhões; (ii) distribuição dos pilhões vazios; (iii) recolha e triagem das pilhas; (iv) transporte internacional para reciclagem; e, (v) reciclagem das pilhas. Para os três sistemas em estudo, os processos (i) a (iii) são iguais.

Os resultados mostraram a preponderância do impacto dos processos de reciclagem F e S na Qualidade do Ecossistema sobre todos os outros processos, em particular face ao processo de reciclagem praticado na Áustria. Depois destes, o impacto ambiental que resulta da produção dos pilhões é o mais significativo, seguido do do transporte internacional das pilhas para a Áustria. Na Saúde humana, há predomínio do impacto do processo de reciclagem S, seguido do F, depois do transporte para a Áustria e só depois do impacto do processo de reciclagem A. Nos Recursos, o impacto do processo de reciclagem S é superior ao de A e este é superior ao de F. O transporte apresenta um impacto de magnitude relativa expectável (o mais elevado para a Áustria e o mais baixo para a Espanha), mas para a Áustria e França ele é maior do que o impacto do próprio processo de reciclagem.

Resumindo, o sistema F é o mais negativo em termos de Qualidade do Ecossistema e o S é o pior em termos de Saúde Humana. Nestas duas categorias de danos, o sistema A é o melhor, mas é o pior na categoria dos Recursos, em que F é o melhor sistema. Se os materiais recuperados forem considerados neste balanço, a vantagem ambiental do sistema A é notória.

Para o estudo das três alternativas de gestão de pilhas alcalinas usadas recolhidas em Portugal continental tendo como destino final a *Deposição em aterro*, a *Incineração* e a

Reciclagem, escolheu-se o processo que decorre na Áustria, por ser o único para o qual se obtiveram dados da própria entidade. Neste estudo comparativo usou-se também a metodologia de ACV e o método de avaliação de impactos Recipe 2014 com resultados ao nível do ponto médio e para a perspectiva *Hierarchist*. Este método contempla 18 categorias de impacto das áreas de protecção de Ecossistema, Saúde humana e Recursos: Ocupação de solo agrícola (ALO), Ocupação de solo urbano (ULO), Transformação de solo natural (NLT), Acidificação Terrestre (TA), Ecotoxicidade terrestre (TET), Ecotoxicidade marinha (MET), Ecotoxicidade de água doce (FET), Eutrofização de água doce (FE), Eutrofização marinha (ME) e Alterações climáticas (CC) na área de protecção de Ecossistema; Formação de partículas (PMF), Formação de oxidantes fotoquímicos (POF), Depleção da camada de ozono (OD), Radiação ionizante (IR) e Toxicidade humana (HT) da área de Saúde humana; e Depleção de recursos fósseis (FD), Depleção de metais (MD) e Depleção de água (WD) para a área de protecção Recursos.

Nesta análise foram também quantificados os materiais e energia recuperados em cada sistema, assim como a vantagem ambiental associada. Apesar de poder ser questionada a alocação desta vantagem ambiental aos sistemas em que estes recursos são recuperados ou aqueles em que são posteriormente incorporados, ficam disponíveis os resultados para ambas as opções que, aliás, nos conduzem a conclusões significativamente diferentes.

Quando não se considera a vantagem ambiental decorrente dos recursos recuperados verifica-se que para 13 das 18 categorias de impacto a *Reciclagem* é a pior opção. Essas categorias pertencem às áreas de protecção de Ecossistema (6 de um total de 10 categorias: Ocupação de solo agrícola e urbano, Transformação de solo natural, Acidificação terrestre, Eutrofização de água doce e Alterações climáticas), Saúde humana (4 de um total de 5 categorias: Formação de partículas, Formação de oxidantes fotoquímicos, Depleção da camada de ozono e Radiação ionizante) e Recursos (todas as 3 categorias: Depleção de recursos fósseis, metais e água). Para quatro das 18 categorias de impacto, a *Incineração* é a pior opção; três destas categorias estão classificadas na área de protecção do Ecossistema (Ecotoxicidade terrestre, marinha e de água doce) e adicionalmente Toxicidade humana da área de protecção Saúde humana. No entanto, os resultados para o sistema *Aterro* são próximos dos da *Incineração* para a Ecotoxicidade marinha e de água doce e Toxicidade humana. A *Incineração* é assim a pior opção nas categorias de impacto de toxicidade. O *Aterro* é o pior sistema apenas na categoria de Eutrofização marinha, esta também da área de protecção Ecossistema.

No entanto, se adicionalmente contabilizarmos a recuperação de materiais e energia, nas condições apresentadas nos respectivos inventários, verifica-se uma notória vantagem do sistema *Reciclagem* para todas as categorias de impacto.

Para cada sistema identificaram-se os processos que mais contribuem para o impacto negativo em cada categoria, e, por isso, para a sua melhoria substancial. Na *Reciclagem*, a categoria de impacto Ocupação de solo agrícola pode diminuir na etapa de fabrico dos pilhões usando papéis de menor impacto, por exemplo melhorando o processo de produção dos que são utilizados; para as restantes categorias de impacto a melhoria no desempenho do sistema pode passar pela intervenção sobre o transporte internacional e/ou do processo de reciclagem, mas há um efeito significativo do transporte num maior número de categorias de impacto. Neste sistema é de grande importância o efeito ambiental do uso de combustível – no transporte e no próprio processo de reciclagem, e de electricidade e de FeCl_3 – no processo de reciclagem.

Para o sistema *Incineração*, são mais diversificados os processos, recursos e emissões que determinam o resultado nas 18 categorias de impacto consideradas, algumas das quais independentes do resíduo em estudo, isto é, que ocorreriam da mesma forma para qualquer outro resíduo incinerado. Para aquelas em que o sistema mostrou um pior desempenho na análise comparativa com as alternativas, a melhoria pode passar pela intervenção na redução das emissões de zinco para o ar (para a Ecotoxicidade terrestre) e das emissões *long term* de cobre, de manganês e de zinco para água subterrânea (Cu e Mn para MET; Cu e Zn para FET e Mn para HT). Estas emissões *long-term* resultam dos lixiviados após 100 anos de deposição das cinzas e escórias resultantes da incineração e as emissões de zinco para o ar resultam da incineração das pilhas.

Para o caso do *Aterro*, apesar de não ser o sistema com pior desempenho na Ecotoxicidade marinha, de água doce, e Toxicidade humana, é o segundo pior logo a seguir à *Incineração*, mas com resultados da mesma ordem de grandeza. Melhorar neste caso passa também pela redução das emissões *long term* de cobre e de manganês para águas subterrâneas (Cu e Mn para as Ecotoxicidades e Mn para a HT), exactamente a mesma situação do sistema *Incineração*. Neste caso, estas emissões *long-term* resultam tanto do aterro de RSU, como também dos aterros das escórias e cinzas resultantes da incineração das lamas do tratamento dos lixiviados. Adicionalmente, para a categoria de impacto em que o *Aterro* é o sistema com pior desempenho – a Eutrofização marinha – a melhoria pode assentar na redução das emissões de azoto orgânico resultantes do lixiviado *long-term* do aterro.

O perfil ambiental da gestão das pilhas usadas em Portugal continental, em que coexistem as 3 alternativas de *Reciclagem*, *Deposição em Aterro* e *Incineração* foi analisado em 2 situações denominadas *Perfil ambiental 2012* e *Perfil ambiental 2016*, que diferem na proporção de pilhas encaminhadas para cada destino. A fracção encaminhada para reciclagem corresponde ao limite estabelecido na legislação para esses anos de referência (25% e 45%, respectivamente

para 2012 e 2016) e a restante é distribuída pelos outros dois destinos na mesma proporção dos RSU indiferenciados em 2012.

No caso em que não se considera a vantagem ambiental decorrente da recuperação de recursos, o perfil ambiental nos 2 anos mostra uma grande incidência da *Reciclagem* em todas as categorias de impacto, excepto para as de Toxicidade e Eutrofização marinha, isto é, para todas as categorias em que o sistema *Reciclagem* mostra o pior desempenho: Ocupação de solo agrícola, Ocupação de solo urbano, Transformação de solo natural, Acidificação terrestre Eutrofização de água doce, Alterações climáticas, Formação de partículas, Formação de oxidantes fotoquímicos, Depleção da camada de ozono, Radiação ionizante, Depleção de recursos fósseis, de recursos minerais e de água. Para as categorias de ecotoxicidade aquática (Ecotoxicidade marinha e de água doce), Toxicidade humana e Eutrofização marinha, o *Aterro* tem maior contribuição, embora só para a Eutrofização marinha é que se tenha apresentado como o pior na análise comparativa dos sistemas. Para as outras categorias, a *Incineração* identifica-se com o pior desempenho, da mesma ordem de grandeza do do sistema *Aterro*. A dominância do sistema *Aterro* nessas categorias deste perfil ambiental resulta da fracção de pilhas nos RSU indiferenciados que são encaminhadas para aterro, significativamente superior à fracção enviada para incineração.

O aumento da taxa de reciclagem no *perfil 2016* irá conduzir à preponderância dos efeitos da *Reciclagem* na Ecotoxicidade terrestre (em 2012 dominada pela *Incineração*) e na Eutrofização marinha (em 2012 dominada pelo *Aterro*). Para todas as categorias de impacto, a influência do aumento da taxa da reciclagem é notável, mas para Ocupação de solo urbano, Transformação de solo natural e Ecotoxicidade terrestre, é mais acentuada. Em todos estes impactos, é de realçar o efeito preponderante do processo de transporte internacional das pilhas.

No caso de se alocar a vantagem ambiental da recuperação de materiais e energia a cada um dos sistemas respectivos, a reciclagem tem um previsível efeito preponderante e benéfico. Devido à falta de dados primários detalhados para esta análise, é apresentada como recomendação para trabalho futuro.

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode muito bem questionar-se a vantagem ambiental da reciclagem das pilhas alcalinas domésticas recolhidas em Portugal continental, nas condições analisadas. É evidente o impacto negativo do transporte, dada a distância a percorrer até ao local de operação, o que também obriga a equacionar outras alternativas mais próximas, incluindo em solo nacional. Os pilhões, que têm um impacto significativo em termos de ocupação de solo agrícola e urbano, podem também ser alvo de modificação com vista à melhoria do desempenho do sistema, por exemplo, reduzindo o consumo de matérias-primas.

A tomada de decisão relativa à escolha de alternativas de gestão de resíduos é tradicionalmente suportada em bases económicas, principalmente numa análise de custos do serviço. A aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida acrescenta uma nova faceta na abordagem a esta problemática, tornando mais completa, ao focar nas questões ambientais. No entanto, a componente económica não deixará certamente de ter uma grande influência na tomada de decisão, ainda mais importante em períodos de recessão económica como o actual. Assim, em trabalho futuro, é recomendável aliar o ponto de vista económico às alternativas propostas, mantendo a abordagem da gestão do ciclo de vida. Como já foi referido anteriormente (em *Introdução*), já há alguns anos que se publicam trabalhos onde a vertente ambiental e económica são conjuntamente analisadas. Mas, além disso, no sentido de completar os atributos a ponderar na tomada de decisão, garantindo o terceiro pilar da sustentabilidade, também se devem analisar os sistemas alternativos em termos de impacto social. As metodologias de custo de ciclo de vida (Life Cycle Costing) e avaliação do impacto social (Social Impact Assessment), que em conjunto com a avaliação do ciclo de vida (Life Cycle Assessment) completam a tríade da gestão do Ciclo de Vida (Life Cycle Management), derivam da avaliação do ciclo de vida, mas estão já em fase de franco desenvolvimento. Nota-se, no entanto, um nível de desenvolvimento diferente nas questões económicas e nas sociais, sendo esta última uma área em que é ainda necessário muito trabalho.

Assim, para trabalho futuro é proposto:

- Estudar com mais detalhe os processos de recuperação dos materiais no sistema de reciclagem e, se possível, com dados primários (obtidos nas instituições envolvidas);
- Complementar o estudo de alternativas de reciclagem com processos menos exigentes em termos técnicos e de preferência localizados em Portugal continental, como por exemplo no fabrico do aço; A obtenção de dados primários numa instalação siderúrgica, e mesmo a realização de alguns ensaios à escala piloto, e posteriormente, à escala industrial, são vistos como boas opções e conduzir a resultados interessantes;
- Na recomendação anterior deve também considerar-se a hipótese de efectuar recolha separada das pilhas domésticas alcalinas, evitando assim a sua incorporação na triagem e as cargas ambientais associadas ao seu transporte;
- Analisar o impacto social das alternativas de gestão das pilhas – *incineração*, *deposição em aterro* e *reciclagem* – particularmente em termos de criação de emprego e de desenvolvimento social e económico das regiões onde esses sistemas se implantam.

The Road Ahead

*The road ahead is empty
It's paved, with miles of the unknown
Whatever seems to be your destination
Take life the way it comes, take life the way it is*

*Horizon in the distance
So close, and yet so far away
You shouldn't be surprised when on arrival
The dream has flown away
And fear is not here to stay*

*The road ahead never gives away a promise
The road ahead is a highway or a dead-end street
A dead-end street*

*Raindrops on your windscreen
They fall from heaven or from hell
You drive into the light or into darkness
Uncertainty as your guide*

*The road ahead never gives away a promise
The road ahead is a highway or a dead-end street
The road ahead never answers any questions
And nothing is sure along the way, not even tomorrow
With miles of the unknown ahead of you*

*The road ahead is empty
It's paved, with miles of the unknown
Whatever seems to be your destination
Take life the way it comes, take life the way it is*